

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/00781 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 17/04,  
B65D 65/46

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05540

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Juni 2000 (16.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 29 098.9 25. Juni 1999 (25.06.1999) DE  
199 34 983.5 26. Juli 1999 (26.07.1999) DE  
199 61 661.2 21. Dezember 1999 (21.12.1999) DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGE-  
SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse  
67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: BODE, Jens; Mörsenbroicher Weg 75,  
D-40470 Düsseldorf (DE). HOLDERBAUM, Thomas;

Holbeinstrasse 11, D-40789 Monheim (DE). NITSCH,  
Christian; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf  
(DE). MÜLLER-KIRSCHBAUM, Thomas; Lützw-  
strasse 75, D-42653 Solingen (DE). JUNG, Dieter; Am  
Eichelkamp 199, D-40723 Hilden (DE). BAYERSDÖR-  
FER, Rolf; St. Elisabeth-Strasse 3, D-76829 Landau  
(DE). BIRNBRICH, Paul; Untenitter 3, D-42719 Solin-  
gen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, HU,  
ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA,  
ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PACKAGING FOR A PORTION OF AN ACTIVE SUBSTANCE

(54) Bezeichnung: WIRKSTOFFPORTIONSPACKUNG

(57) Abstract: According to the invention, flat pockets consisting of a water-soluble polymer, as are regularly used for packaging portions of an active substance, perform a function in the overall formulation. Packaging for portions of an active substance of this type contain a washing active preparation and a flat plastic part, said plastic part encompassing the preparation partially or entirely. Individual components that control the effectiveness of the washing active preparation or increase consumer acceptance of the preparation ("additives") are entirely or mainly bound in the flat plastic part.

(57) Zusammenfassung: Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden flächige Umfassungen aus einem wasserlöslichen Polymer, wie sie üblicherweise bei Wirkstoffportionspackungen verwendet werden, mit einer Funktion im Rahmen der Gesamtrezeptur versehen. Derartige Wirkstoffportionspackungen enthalten eine waschaktive Zubereitung und ein flächiges Kunststoffteil, wobei das Kunststoffteil die Zubereitung ganz oder zumindest teilweise umschließt und wobei Einzelkomponenten, die die Wirksamkeit der waschaktiven Zubereitung steuern oder deren Verbraucherakzeptanz steigern ("Additive"), ganz oder überwiegend in dem flächigen Kunststoffteil gebunden vorliegen.

### **"Wirkstoffportionspackung"**

Die Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen, insbesondere solche in Form verpackter waschaktiver Zubereitungen, bei denen ein Teil der Additive physikalisch in das Verpackungsmaterial eingebettet ist. Insbesondere betrifft die Erfindung Waschmittel-Portionspackungen und Reinigungsmittel-Portionspackungen und unter diesen wieder vorzugsweise Mittel zum maschinellen Geschirrspülen in neuartigen Verpackungen.

Wasch- und Reinigungsmittel sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind seit langem bekannt und sind im Stand der Technik umfangreich beschrieben. Üblicherweise werden Wasch- oder Reinigungsmittel dem Verbraucher in Form sprühgetrockneter oder granulierter fester Produkte bzw. als flüssige Ware zur Verfügung gestellt. Dem Wunsch des Verbrauchers nach Möglichkeiten einer bequemen Dosierung folgend, haben sich neben beiden genannten klassischen Varianten Produkte in vorportionierter Form im Markt etabliert und sind im Stand der Technik ebenfalls beschrieben. Es finden sich Beschreibungen von Wasch- oder Reinigungsmitteln in Form verpreßter Formkörper, also Tabletten, Blöcke, Briketts, Ringe und dergleichen sowie von in Beuteln verpackten Portionen fester oder flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

Im Fall der Einzeldosis-Mengen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, die in Beuteln verpackt in den Markt gelangen, haben sich Beutel aus wasserlöslicher Folie durchgesetzt. Diese machen ein Aufreißen der Verpackung durch den Verbraucher unnötig. Auf diese Weise ist ein bequemes Dosieren einer einzelnen Portion durch Einlegen des Beutels direkt in die Waschmaschine oder Geschirrspülmaschine, speziell in deren Einspülkammer, oder durch Einwerfen des Beutels in eine bestimmte Menge Wasser, beispielsweise in einem Eimer, einer Schüssel oder im Handwasch- bzw. Spülbecken, möglich. Der die Wasch-

## 2

oder Reinigungsmittel umgebende Beutel löst sich bei Erreichen einer bestimmten Temperatur oder Einstellung bestimmter anderer vorgegebener Bedingungen rückstandsfrei auf. Auch in Beuteln aus wasserlöslicher Folie verpackte Wasch- und Reinigungsmittel sind im Stand der Technik in großer Zahl beschrieben.

So offenbart die deutsche Auslegeschrift **11 30 547** (Procter & Gamble) Packungen aus wasserlöslichen Folien von Polyvinylalkohol, die mit nicht-flüssigen synthetischen Waschmitteln gefüllt sind.

Eine Einzeldosis eines Wasch- oder Bleichmittels in einem Beutel, der eine oder mehrere Nähte aus wasserempfindlichem Material aufweist, wird in der europäischen Patentanmeldung **EP 143 476** (Akzo N.V.) beschrieben. Als wasserempfindliches Nahtmaterial wird in dieser Veröffentlichung eine Mischung aus anionischem und/oder nichtionischem wasserbindendem Polymer und kationischem Polymerklebematerial vorgeschlagen.

Die europäische Patentanmeldung **EP 158 464** (Clorox) beschreibt Niedrigtemperatur-Waschmittel, die in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie verpackt sein können.

Äußerst große Partikel, die von einer wasserunlöslichen Folie umschlossen sind, werden in der **EP 385 529** (Procter & Gamble) beschrieben. Diese Schrift offenbart eine Jumbo-partikuläre Textilweichmacher-Zusammensetzung, deren 5 bis 30 mm große trockneraktivierte Softenerteilchen mit einer nicht wasserlöslichen, porösen Folie umschlossen sind.

Weiter offenbart die ältere Patentanmeldung **DE 198 31 703** eine portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie, insbesondere einem Beutel aus (gegebenenfalls acetalisiertem)

## 3

Polyvinylalkohol (PVAL), worin mindestens 70 Gew.-% der Teilchen der Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung Teilchengrößen  $> 800 \mu\text{m}$  aufweisen.

All diesen Schriften ist gemein, daß den die eigentlichen wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitungen umfassenden Folien nur die Funktion als Verpackungsmittel zukommt. Die Folien haben keine weitere technische Bedeutung in bezug auf die Rezeptur der Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion. So hat die Wasserlöslichkeit der Folie lediglich den Zweck, das manuelle Auspacken der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung zu vermeiden.

Nach einem weiteren Stand der Technik ist es bekannt, waschaktive Zubereitungen umgebenden wasserlöslichen Folien Bitterstoffe zuzusetzen, die das Verschlucken der Zubereitung durch Kinder verhindern sollen. Derartige Bitterstoffe sind jedoch keine Additive, die die Eigenschaften der Produkte oder die Wertschätzung der Produkte durch den Verbraucher steigern können.

Moderne Wasch- oder Reinigungsmittel stellen ein komplexes Stoffgemisch dar. Insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel für hohe Ansprüche oder solche für spezielle Zwecke enthalten Zusätze, die selbst relativ teuer sind, jedoch die gewünschte Wirkung bereits bei niedriger Konzentration pro eingesetzter Wasch- oder Reinigungsmittel-Menge entfalten. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wird versucht, die wertvollen Rezepturbestandteile in der geringst-möglichen Menge einzusetzen. Aus Gründen der Anwendungssicherheit, d. h. der Notwendigkeit, die zugesagten Wirkungen mit jeder beliebigen Teilmenge eines Ansatzes erzielen zu können, ist es jedoch nötig, immer einen gewissen Überschuß einzusetzen, der verfahrensbedingten Parametern wie Dosierschwankungen beim Herstellungsprozeß, der Qualität des Mischvorgangs beim Vermengen der Komponenten und/oder einer etwaigen partiellen Separation einzelner Komponenten beim Abfüllen des Produkts Rechnung trägt.

## 4

Bei Wasch- oder Reinigungsmitteln, die aus einem sprühgetrockneten Grundpulver bestehen, werden deshalb die in kleiner Menge zuzumischenden Komponenten, sofern sie thermisch stabil sind, regelmäßig über den sog. „Slurry-Ansatz“ dosiert und lassen sich dabei einigermaßen homogen in der Aufschlämmung verteilen. Dieses Grundpulver stellt den Hauptbestandteil des in der anschließenden „Aufbereitung“ zu verarbeitenden Materials des Wasch- oder Reinigungsmittels dar. Bei der Aufbereitung werden Parfümöle und diejenigen festen Rohstoffe zugemischt, die aufgrund ihrer thermischen Labilität nicht einer Sprühtrocknung unterzogen werden können. Beispiele solcher Grundstoffe sind Enzyme, Bleichmittel und Bleichaktivatoren. Inzwischen werden immer häufiger auch solche Grundstoffe nachträglich, also in der „Aufbereitungs-Stufe“, zugemischt, die einem Sprühtrocknungsprozeß aufgrund ihrer thermischen Eigenschaften standhalten. Dies geschieht deswegen, weil man versucht, die Zahl der in dem über den „Slurry-Ansatz“ hergestellten Grundpulver enthaltenen Komponenten so weit als möglich zu reduzieren, um das Grundpulver zum Stammbestandteil möglichst vieler Wasch- oder Reinigungsmittel machen zu können und damit einen Produktwechsel im Herstellungs- oder Abfüllprozeß schneller und effizienter durchführen zu können.

Die Verringerung des Aufwandes bei Produktwechseln im Herstellungs- und Abfüllprozeß ist besonders dann relevant, wenn die nacheinander zu verarbeitenden Grundrezepturen Rohstoffe enthalten, die sich in ihrer Wirkung gegenseitig nachteilig beeinflussen oder gar neutralisieren. Ein Beispiel sind optische Aufheller, die in Universal-Waschmitteln enthalten sind, jedoch in Color-Waschmitteln unerwünscht sind. Bei einem Produktwechsel von Universal-Waschmitteln zu Color-Waschmitteln muß daher die gesamte Anlage einschließlich aller nachgeschalteten Prozeßstufen und aller Filteranlagen, aus denen Filterstaub in das Verfahren recycelt wird, aufwendig gereinigt werden. Viel einfacher – und daher gängige Praxis – ist das Zumischen feinkristalliner Aufheller in der Stufe der Aufbereitung.

Kompaktwaschmittel werden normalerweise vergleichbar aufbereitet, wobei an die Stelle eines sprühgetrockneten Grundpulvers ein Granulat tritt, das durch

## 5

Aufbau-Granulation, Extrusion, Walzenkompaktierung oder andere Verfahren hergestellt wird. Produktwechsel unterliegen hierbei jedoch den gleichen Problemen wie oben beschrieben: Eine oder mehrere im ersten Produkt in kleiner Menge enthaltene Komponente(n), die im zweiten Produkt unerwünscht ist/sind – als Beispiel werden wiederum optische Aufheller genannt – müssen aus der gesamten Anlage entfernt werden, was deren Stilllegung und sorgfältige Reinigung erfordert. Die im Zusammenhang damit stehenden Probleme erfordern, eine oder mehrere derartige Komponente(n) getrennt zuzumischen, was wiederum das Problem von deren homogener Verteilung im Produkt aufwirft. Bei Wasch- oder Reinigungsmittel-Partikeln (Granulaten, Perlen usw.) sind – im Vergleich zu pulverförmigen Waschmitteln besondere Konfektionierungsformen erforderlich, um einer späteren Entmischung unter Abtrennung der nur in kleiner Menge zugesetzten Komponenten entgegenzuwirken. Als Maßnahme kommt beispielsweise in Betracht, die Partikelgröße derjenigen des Granulats anzupassen, was beispielsweise in den Druckschriften DE-A-19632284 und DE-A-19847569 offenbart wird. Weiter offenbaren die Druckschriften DE-A-19855676 und DE-A-19855677, die Partikelgröße von in kleiner Menge zugesetzten Waschmittel- oder Reinigungsmittel-Additiv-Komponenten so einzustellen, daß diese als Pulver auf der Oberfläche der Granulatpartikel haften. Trotz dieser Maßnahmen konnte mit vertretbarem technischem Aufwand die erforderliche homogene Verteilung des in kleiner Menge zugesetzten Additivs, wie sie bei der Sprühtrocknung erzielbar ist, nicht erreicht werden. Im Gegenteil: Der Zusatz von Aufheller-Puder bei der Aufbereitung von Wasch- oder Reinigungsmittel-Perlen, um dieses auf der Oberfläche der Partikel zum Haften zu bringen, wie dies in der o. a. Druckschrift DE-A-19855677 offenbart wird, führt zu unerwünscht breiten Konzentrationsschwankungen des Aufhellers in verschiedenen Produktchargen. Versuche bei in Form von Tabletten vorliegenden Wasch- oder Reinigungsmitteln haben zu vergleichbaren Ergebnissen geführt.

Vor dem Hintergrund dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, eine Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion zu entwickeln, die in kleiner Menge zugesetzte Additive in zuverlässig homogen verteilten

## 6

Konzentrationen selbst dann enthält, wenn diese Additive erst bei der Aufbereitung des Produkts zugegeben werden. Insbesondere sollten geringe Werte der Konzentrations-Schwankungsbreite erhalten werden, wie sie bisher nur bei der Zugabe solcher Additive über den Slurry bei einem sprühgetrockneten Produkt möglich waren.

Weiter war es Aufgabe der Erfindung, Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen bereitzustellen, in denen temperaturempfindliche Wasch- oder Reinigungsmittel-Komponenten, die nur in kleinen Konzentrationen benötigt werden und zugegen sind, jedoch nicht über den Slurry dosiert werden können, wie beispielsweise Enzyme, homogen in den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen verteilt werden können, ohne daß es in einer Produktcharge zu nennenswerten Konzentrationsschwankungen kommt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war, der flächigen Kunststoff-Umfassung, die üblicherweise bei Wirkstoffportionspackungen im Bereich Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet wird, eine Funktion im Rahmen der Gesamtrezeptur zuzuweisen.

So enthält nach einer Ausführungsform der Erfindung diese Kunststoff-Umfassung Additive, die nur in kleinen Mengen in den Zubereitungen benötigt werden und die durch ihre Einarbeitung in die Umfassung gleichmäßig und mit hoher Genauigkeit dosiert werden können. Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß sich hochmolekulare Substanzen, wie die zur Kunststoff-Folien-Herstellung verwendeten Polymere, in der Regel langsamer lösen als niedermolekulare Substanzen. Dadurch beginnt zum einen die Freisetzung der Additive erst bei der Lösungstemperatur der Folie in substantiellem Umfang, und zum anderen kann die Freisetzung der in der Folie enthaltenen Additive durch die Gegebenheiten der Lösungskinetik verzögert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Wirkstoffportionspackung, umfassend wenigstens eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung und wenigstens

## 7

eine wenigstens eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung ganz oder teilweise umschließende Umfassung, worin die Umfassung unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen löslich ist und wenigstens eine Einzelkomponente der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung gebunden enthält.

Die Erfindung betrifft insbesondere eine Wirkstoffportionspackung, die eine waschaktive Zubereitung und ein flächiges Kunststoffteil enthält, das diese ganz oder zumindest überwiegend umschließt, und die dadurch gekennzeichnet ist, daß Einzelkomponenten, die die Wirksamkeit der waschaktiven Zubereitung steuern oder deren Verbraucherakzeptanz steigern ("Additive") ganz oder überwiegend in dem flächigen Kunststoffteil physikalisch gebunden vorliegen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wirkstoffportionspackungen aus wenigstens einer wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung und wenigstens einer wenigstens eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung ganz oder teilweise umschließenden Umfassung, worin man ein oder mehrere Umfassungs-Material(ien) in eine flüssige Form bringt, dem/den flüssigen Umfassungs-Material(ien) eine feinverteilbare Zubereitung wenigstens einer Einzelkomponente der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung zusetzt, die Mischung zu einem flächigen Gebilde verarbeitet und die wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung mit dem flächigen Gebilde ganz oder teilweise umschließt.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung ein Waschverfahren, worin man eine Wirkstoffportionsverpackung gemäß der nachfolgenden detaillierten Beschreibung in einer Waschmaschine plaziert und durch Wasserzugabe und Aufheizen der Waschflotte über den Lösungspunkt der Umfassung die in der Umfassung enthaltenen Additive unter Lösen der Umfassung freisetzt, sowie ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen, worin man eine Wirkstoffportionspackung gemäß der nachfolgenden detaillierten Beschreibung in die Dosierkammer einer maschinellen Geschirrspülmaschine gibt und durch Wasserzugabe und Freigabe der Wirkstoffportionspackung aus der



## 8

Dosierkammer die Additive unter Lösen der Umfassung freisetzt, und ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung einer Wirkstoffportionspackung gemäß der Erfindung, worin man eine Umfassung auswählt, die erst oberhalb Raumtemperatur wasserlöslich wird, die spülaktive Zubereitung im Innenraum der Geschirrspülmaschine platziert und durch Wasserzugabe und Aufheizen der Spülflotte über den Lösungspunkt der Umfassung die in der Umfassung enthaltenen Additive unter Lösen der Umfassung freisetzt.

Unter dem Begriff „Wirkstoffportionspackung“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine für einen in einer wäßrigen Phase stattfindenden Wasch- oder Reinigungsvorgang ausreichende Menge eines Waschmittels oder Reinigungsmittels oder Spülmittels verstanden. Dies kann beispielsweise ein maschineller Wasch- oder Reinigungsvorgang sein, wie er mit handelsüblichen Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen durchgeführt wird. Erfindungsgemäß wird unter diesem Begriff jedoch auch ein (beispielsweise im Handwaschbecken oder in einer Schüssel durchgeführter) Handwasch-Gang oder von Hand durchgeführter Geschirrspülgang oder ein sonstiger Vorgang des Waschens oder Reinigens verstanden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Wirkstoffportionspackungen bei maschinellen Wasch- oder Reinigungsvorgängen bzw. maschinellen Geschirrspülvorgängen eingesetzt.

Erfindungsgemäß enthalten die Wirkstoffportionspackungen abgemessene Mengen wenigstens einer waschaktiven, reinigungsaktiven oder spülaktiven Zubereitung, üblicherweise abgemessene Mengen mehrerer wasch-, reinigungs- oder spülaktiver Zubereitungen. Dabei ist es möglich, daß die Wirkstoffportionspackungen nur wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen einer bestimmten Zusammensetzung enthalten. Gemäß der Erfindung bevorzugt ist es jedoch, daß mehrere, üblicherweise mindestens zwei, wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen unterschiedlicher Zusammensetzung in den Wirkstoffportionspackungen enthalten sind. Die Zusammensetzung kann dabei hinsichtlich der Konzentration der einzelnen

## 9

Komponenten der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung (quantitativ) und/oder hinsichtlich der Art der einzelnen Komponenten der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung (qualitativ) unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt ist, daß die Komponenten hinsichtlich Art und Konzentration an die Aufgaben angepaßt sind, die die Wirkstoffportionspackungen im Wasch- oder Reinigungs- oder Spülvorgang zu erfüllen haben. Die Teilportionen sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bevorzugt die von gleichen oder verschiedenen wasserlöslichen Materialien umfaßten ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten oder sogar höheren (vierten, fünften usw.) abgemessenen Mengen einer oder mehrerer wasch-, reinigungs- oder spülaktiver Zubereitung(en), die zu einer Wirkstoffportionspackung gemäß der Erfindung kombiniert sind.

Erfindungsgemäß umfassen die Wirkstoffportionspackungen wenigstens eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung. Unter dem Begriff „waschaktive Zubereitung“ bzw. „reinigungsaktive Zubereitung“ bzw. „spülaktive Zubereitung“ – diese Begriffe werden zum Teil in der vorliegenden Beschreibung austauschbar verwendet – werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Zubereitungen aller denkbaren, im Zusammenhang mit einem Wasch- oder Reinigungs- oder Spülvorgang relevanten Substanzen verstanden. Dies sind in erster Linie die eigentlichen Waschmittel oder Reinigungsmittel oder Spülmittel mit ihren im weiteren Verlauf der Beschreibung näher erläuterten Einzelkomponenten. Darunter fallen Aktivstoffe wie Tenside (anionische, nicht-ionische, kationische und amphotere Tenside), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuilder-Eigenschaften), Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfums), ohne daß der Begriff auf diese Substanzgruppen beschränkt ist.

Es werden unter dem Begriff „waschaktive bzw. reinigungsaktive bzw. spülaktive Zubereitungen“ jedoch auch Waschhilfsmittel und Reinigungshilfsmittel und

Spülhilfsmittel verstanden. Beispiele für diese sind optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, sog. Soil Repellents, also Polymere, die einer Wiederanschmutzung von Fasern oder harten Oberflächen entgegenwirken, sowie Silberschutzmittel. Auch Wäsche-Behandlungsmittel wie Weichspüler bzw. Geschirrspülmittel-Zusätze wie Klarspüler werden erfindungsgemäß als waschaktive bzw. reinigungsaktive bzw. spülaktive Zubereitungen betrachtet.

Erfindungsgemäß umfaßt die Wirkstoffportionspackung neben der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung auch wenigstens eine wenigstens eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung ganz oder teilweise umschließende Umfassung. Diese muß unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen in dem betrachteten System, beispielsweise in einer Waschflotte, Reinigungsflotte oder Spülflotte, löslich sein und wenigstens eine Einzelkomponente der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung gebunden enthalten.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt die Umfassung ein wasserlösliches Polymer-Material. Noch mehr bevorzugt ist die Umfassung ein flächiges Kunststoffteil, noch weiter bevorzugt eine Kunststoffverpackung. Bevorzugt sind hier Kunststoffkapseln oder -flaschen und insbesondere Verpackungen in Form einer wasserlöslichen Polymer-Folie. Unter den Kunststoff-Folienverpackungen sind wiederum geklebte und/oder gesiegelte Kunststoff-Folienverpackungen bevorzugt. Mit besonderem Vorteil ist die Umfassung eine mit einem wasserlöslichen Kleber geklebte wasserlösliche Polymer-Folie.

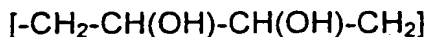
Derartige Folien sind im Prinzip aus dem Stand der Technik bekannt und entstammen beispielsweise der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, wasserlösliche Polyacrylate, wasserlösliche Polyurethane, Poly-ethylenoxid, Gelatine, Cellulose und Mischungen hieraus.

Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur

//



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs



enthalten. Da das entsprechende Monomer, der Vinylalkohol, in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmbaren Restanteil an Acetatgruppen enthalten. Letztere werden mitunter auch als „acetalisierte“ PVAL bezeichnet.

Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500 bis 2500 (entsprechend Molmassen von ca. 10.000 bis 100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade ab etwa 70 Mol-%. Beispielsweise haben sie Hydrolysegrade von 98 bis 99 bzw. 87 bis 89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1 bis 2 bzw. 11 bis 13 Mol-%.

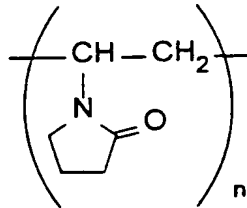
Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung „SOLUBLON®“ von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau

/2

einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

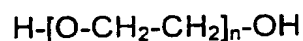
Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP, bezeichnet, lassen sich durch die allgemeine Formel



beschreiben.

PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200–5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die

Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung auch portionierte Wasch- und Reinigungsmittel-Zusammensetzungen, deren Beutel aus wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten  $\alpha$ -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: Aus ca. 20–30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000), daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Beutel im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Deri-

vate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Umfassungen aus wasserlöslicher Folie bestehen aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5.000 und 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7.500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton. Die wasserlösliche Folie, die die Umfassung bildet, weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 150  $\mu m$ , vorzugsweise von 2 bis 100  $\mu m$ , besonders bevorzugt von 5 bis 75  $\mu m$  und insbesondere von 10 bis 50  $\mu m$ , auf.

Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten

Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüslungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepulvert. Je nach Stabilität bzw. Verarbeitbarkeit der einzusetzenden Additive können für speziell funktionalisierte Folien einzelne der hier dargestellten Verfahren besonders bevorzugt sein.

Erfindungsgemäß erhalten die flächigen Kunststoffteile der Wirkstoffportionspackung Einzelkomponenten (Additive) der waschaktiven Zubereitung. Besonders bevorzugt ist/sind die Einzelkomponente(n) solche Komponenten, die die Wirksamkeit der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung(en) steuern oder deren Verbraucherakzeptanz steigern. Derartige Komponenten werden in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen häufig als „Additive“ bezeichnet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, solche Additive einzuarbeiten, die in den wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitungen nur in kleinen Mengen benötigt werden und demzufolge schwer zu dosieren sind. Weiterhin können solche Additive eingearbeitet werden, die zusammen mit dem Material der Kunststoff-Folie eine positive Verstärkung der Waschkraft oder Reinigungskraft hervorrufen. Neben diesen Leistungsadditiven können auch Duftstoffe eingearbeitet werden. Bei der Einarbeitung von Duftstoffen ist es jedoch wichtig, geeignete Maßnahmen zu treffen, die die vorzeitige Verflüchtigung der Dufthöhle verhindern. Hierzu zählen beispielsweise die Verkapselung der Duftstoffe bzw. die Einbettung der Duftstoffe in eine Matrix. Insbesondere können hier Polymere, die den Folienmaterialien verwandt sind oder mit diesen sogar identisch sind, verwendet werden, um die Duftstoffe zu schützen. In einer anderen Ausführungsform kann es aber gerade bevorzugt sein, wenn die Duftstoffe bereits vor der eigentlichen Anwendung des Mittels freigesetzt werden. Hier dienen die Duftstoffe dazu, bereits dem verpackten Produkt einen angenehmen Geruch zu geben.



Eine bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß zuzusetzender Additive sind optische Aufheller. Verwendet werden können hier die in Waschmitteln üblichen optischen Aufheller, wie sie nachfolgend im einzelnen angegeben werden. Diese werden als wäßrige Lösung oder als Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Polymerlösung beigegeben, die in die Folie umgewandelt wird. Eine weitere bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß zuzusetzender Additive sind Farbübertragungsinhibitoren. Hierbei handelt es sich um spezielle Polymere, die üblicherweise Stickstoffhaltige Monomere enthalten. Auf diesem Gebiet sind dem Fachmann zahlreiche verschiedene Verbindungen bekannt, die er in Waschmitteln einsetzen kann.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind UV-Schutz-Substanzen. Dabei handelt es sich um Stoffe, die beim Waschprozeß oder bei dem nachfolgenden Weichspülprozeß in der Waschflotte freigesetzt werden und die sich auf der Faser akkumulativ anhäufen, um dann einen UV-Schutz-Effekt zu erzielen. Geeignet sind beispielsweise die unter der Bezeichnung Tinosorb im Handel befindlichen Produkte der Firma Ciba Speciality Chemicals.

Weitere denkbare und in speziellen Ausführungsformen bevorzugte Additive sind Tenside, die insbesondere die Löslichkeit der Folie beeinflussen können, aber auch deren Benetzbarkeit und die Schaumbildung beim Auflösen steuern können, sowie Schauminhibitoren, aber auch Bitterstoffe, die ein versehentliches Verschlucken solcher Verpackungen oder Teile solcher Verpackungen von Kindern verhindern können.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind Farbstoffe, insbesondere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Farbstoffe. Bevorzugt sind hier Farbstoffe, wie sie zur Verbesserung der optischen Produktanmutung in Wasch- und Reinigungs- und Spülmitteln üblicherweise eingesetzt werden.

Eine weitere Klasse von Additiven, die erfindungsgemäß den Kunststoffteilen zugesetzt werden kann, sind Polymere. Unter diesen Polymeren kommen zum einen Polymere in Frage, die beim Waschen oder Reinigen bzw. Spülen Cobuilder-Eigenschaften zeigen, also zum Beispiel Polyacrylsäuren, auch modifizierte Polyacrylsäuren oder entsprechende Copolymere. Eine weitere Gruppe von Polymeren sind Polyvinylpyrrolidon und andere Vergrauungsinhibitoren, wie Copolymere von Polyvinylpyrrolidon, Cellulose-Ether und dergleichen. Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kommen als Polymere auch sogenannte Soil Repellents in Frage. Sind dies Polymere, die Fasern oder harte Oberflächen aufziehen und dort einer Wiederanschmutzung entgegenwirken. Einschlägige Verbindungen dieser Art sind dem Waschmittelfachmann bekannt. Es handelt sich um Polyester der Terephthalsäure und des Ethylenglykols, die teilweise mit Sulfonsäuregruppen modifiziert sind.

Eine weitere Gruppe von Additiven sind Bleichkatalysatoren, insbesondere Bleichkatalysatoren für maschinelle Geschirrspülmittel oder Waschmittel. Verwendet werden hier Komplexe des Mangans und des Cobalts, insbesondere mit stickstoffhaltigen Liganden.

Eine weitere im Sinne der Erfindung bevorzugte Gruppe von Additiven sind Silberschutzmittel. Es handelt sich hier um eine Vielzahl von meist cyclischer organischer Verbindungen, die ebenfalls dem hier angesprochen Fachmann geläufig sind.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Additiven sind Enzyme, insbesondere Enzyme, wie sie nachfolgend im einzelnen erläutert und beispielhaft genannt werden. Enzyme sind mit einer Anzahl von wasch-, reinigungs- und spülaktiven Komponenten nicht oder nur unter besonderen Bedingungen verträglich, so daß bereits nach Wegen gesucht wurde, sie von der restlichen Rezeptur eines Wasch-, Reinigungs- oder Spülmittels zu trennen. Weiter war es bereits seit langem Ziel, Enzyme zu bestimmten, genau definierbaren Zeitpunkten des

Wasch-, Reinigungs- oder Spülprozesses verfügbar zu machen, um ihre Aktivität unter Aspekten der Temperatur, des pH-Wertes und anderer Verfahrensparameter optimal zu nutzen. Dies ist erfindungsgemäß dann möglich, wenn man Enzyme in das wasserlösliche Polymer-Material der Umfassung(en) einlagert.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Additiven sind die Phosphonate. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Cobuilder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise auch die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden.

Weitere geeignete organische Cobuilder sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung P 195 40 086.0 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Cobuilder sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Additiven sind Vergrauungsinhibitoren. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer

## 20

Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Misch-ether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische eingesetzt.

Als waschaktive Zubereitungen können Waschmittel oder Reinigungsmittel oder Spülmittel, aber auch Waschhilfsmittel, wie insbesondere Builder- oder Bleichzusammensetzungen, eingesetzt werden. Auch Wäschebehandlungsmittel bzw. Geschirrspülmittelzusätze, wie Klarspüler, werden erfindungsgemäß als waschaktive Zubereitungen betrachtet.

Als weitere erfindungsgemäße Zusätze können die wasserlöslichen Polymer-Materialien bzw. Kunststoffteile auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, sogenannte Soil Repellents. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch

## 21

modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Alle diese Additive werden den erfindungsgemäßen flächigen Kunststoffteilen in Mengen von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von bis höchstens 30 Gew.-%, mit weiterem Vorteil in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, zugesetzt. Um die Ausgewogenheit der Rezeptur zu erhalten, ist es dem Fachmann daher möglich, das Kunststoffteil entweder in seinem Gewicht zu steigern, um so den Depot-Effekt der gemäß Erfindung erzielt wird, auszunutzen, oder aber die genannten Additive zusätzlich zumindest anteilsweise in der restlichen waschaktiven Zubereitung zu halten.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Wirkstoffportionspackungen. Dazu geht man von flüssigen Formen wie beispielsweise Schmelzen oder Lösungen des Umfassungsmaterials bzw. der Umfassungsmaterialien aus, bevorzugt von Lösungen in einem geeigneten Lösungsmittel. Dieses Lösungsmittel ist in besonders bevorzugten Ausführungsformen Wasser. Erfindungsgemäß wird dem/den flüssigen Umfassungsmaterial(ien) eine feinverteilbare Zubereitung wenigstens einer Einzelkomponente bzw. wenigstens eines Additivs einer wasch-, reinigungs- bzw. spülaktiven Zubereitung zugesetzt. Danach wird die Mischung nach an sich bekannten Verfahrensweisen, die dem Fachmann auf diesem Gebiet geläufig sind, zu einem flächigen Gebilde verarbeitet. Das so erhaltene flächige Gebilde wird dazu verwendet, eine oder mehrere wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitungen ganz oder teilweise zu umschließen und damit gegen äußere Einflüsse weitgehend abzuschirmen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der auf herkömmlichem Weg erhaltenen Schmelze oder einer Lösung des Umfassungs-Materials/der Umfassungs-Materialien, wobei die Lösung besonders bevorzugt eine wäßrige Lösung ist, eine feinverteilbare Zubereitung eines Additivs / mehrerer Additive zugegeben. Besonders bevorzugt

liegt das/liegen die Additiv(e) in feinteiliger Form vor, wenn eine Schmelze des Umfassungs-Materials verwendet wird. In dem Fall, in dem die Umfassungs-Materialien in Lösung vorliegen, insbesondere in Form einer wäßrigen Lösung, wird das Additiv/werden die Additive als Lösungen oder als Dispersion in dem verwendeten Lösungsmittel, besonders bevorzugt in Wasser, zugegeben. So kann man insbesondere von wäßrigen Lösungen eines oder mehrerer Polyvinylalkohole ausgehen und diesen Lösungen wäßrige Lösungen oder Dispersionen der Additive beifügen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffportionspackungen, insbesondere die Wasch- oder Reinigungsmittelportionen gemäß der Erfindung umfassen einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, Farb- und Duftstoffe sowie Binde- und Desintegrationshilfsmittel. Diese Stoffklassen werden nachstehend beschrieben.

Zur Entfaltung der Waschleistung können die erfindungsgemäßen portionierten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen grenzflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder kationischen Tenside enthalten, wobei anionische Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deutlich bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen

## 23

werden. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die 2-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbesther sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres



hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Tenside in Form ihrer Magnesiumsalze eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis

40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% anionische Tensid(e), jeweils bezogen auf die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, enthalten.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen portionierten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Beschränkungen im Weg. Bevorzugte portionierte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Gewicht der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, enthalten

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch

26

Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel  $RO(G)_z$ , in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10

27

Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

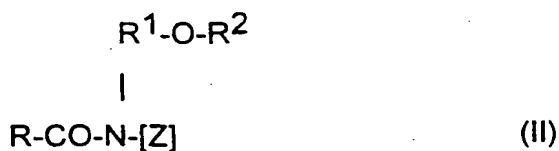
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung **WO-A-95/07331** durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, neben anionischen und nichtionischen Tensiden auch kationische Tenside einzusetzen. Ihr Einsatz erfolgt dabei bevorzugt als Waschleistungsbooster, wobei nur kleine Mengen an kationischen Tensiden erforderlich sind. Werden kationische Tenside eingesetzt, so sind sie in den Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 3,0 Gew.-% enthalten.

In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Wirkstoffportionspackungen bzw. Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen um Waschmittel handelt, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, wobei in Teilportionen der erfindungsgemäßen Waschmittel-Portionen Tenside in größerer oder kleinerer Menge enthalten sein können. Mit anderen Worten: Die Tensidmenge ist nicht in allen Teilportionen gleich; vielmehr können

Teilportionen mit relativ größerem und Teilportionen mit relativ kleinerem Tensidgehalt vorgesehen werden.

In den Fällen, in denen es sich bei den erfindungsgemäßen Wirkstoffportionspackungen bzw. Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen um Reinigungsmittel handelt, insbesondere um Geschirrspülmittel, enthalten diese üblicherweise ein oder mehrere Tensid(e) in Gesamtmengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, wobei in Teilportionen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portionen Tenside in größerer oder kleinerer Menge enthalten sein können. Mit anderen Worten: Die Tensidmenge ist auch bei Reinigungs- bzw. Geschirrspülmitteln nicht in allen Teilportionen gleich; vielmehr können Teilportionen mit relativ größerem und Teilportionen mit relativ kleinerem Tensidgehalt vorgesehen werden.

Neben den waschaktiven Substanzen sind Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silicate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

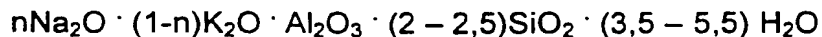
Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilicate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith des P-Typs wird Zeolith MAP (z. B. Handelsprodukt Doucil A24 der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und

## 31

Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern deren Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen von diesen zu nennen.



Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70.000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molmasse von 2.000 bis 20.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate bevorzugt sein, die Molmassen von 2.000 bis 10.000 g/mol, besonders bevorzugt von 3.000 bis 5.000 g/mol, aufweisen.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure oder der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2.000 bis 70.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 50.000 g/mol und insbesondere 30.000 bis 40.000 g/mol.

## 33

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B 0 727 448, Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sich auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A 43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C 42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weiter bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A 43 03 320 und DE-A 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat enthalten.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A 195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Co-Builder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, die durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren erhalten werden können, die 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxygruppen aufweisen, beispielsweise wie beschrieben in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 280 223. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd,

Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500.000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30, bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose ist, welche ein DE von 100 besitzt. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2.000 bis 30.000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, die in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren zu ihrer Herstellung sind insbesondere aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A 0 232 202, EP-A 0 427 349, EP-A 0 472 042 und EP-A 0 542 496 sowie aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A 196 00 018. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat sind weitere geeignete Co-BUILDER. Dabei wird

35

Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in der Druckschrift US-A 3,158,615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften US-A 4,524,009 und US-A 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 150 930 und in der japanischen Patentanmeldung JP-A 93/339,896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Co-Builder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Co-Builder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Co-Builder-Eigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate, die bereits weiter oben beschrieben wurden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalimetallionen zu bilden, als Co-Builder eingesetzt werden.

Neben den genannten Bestandteilen Tensid und Builder können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Siliconöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

## 36

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxylsäure, Phthalimidoperoxysäure oder Diperoxylsäure. Werden Reinigungs- oder Bleichmittelzusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthalimidoperoxylhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonylamidoperadipinsäure und N-nonylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxylsäure, Diperoxylsäure, Diperoxylsäure, die Diperoxylphthalsäuren, 2-Decyldiperoxylbutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in Zusammensetzungen für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus*

## 38

lentos gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Enzyme werden nach dem Stand der Technik in erster Linie einer Reinigungsmittel-Zubereitung zugesetzt, insbesondere einem Geschirrspülmittel zugesetzt, das für den Hauptspülgang bestimmt ist. Nachteil war dabei, daß das Wirkungsoptimum verwendeter Enzyme die Temperaturwahl beschränkte und auch Probleme bei der Stabilität der Enzyme im stark alkalischen Milieu auftraten. Mit den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen ist es möglich, Enzyme auch im Vorspülgang zu verwenden und damit den Vorspülgang zusätzlich zum Hauptspülgang für eine Enzymeinwirkung auf Verschmutzungen des Spülguts zu nutzen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist also, der für den Vorspülgang vorgesehenen waschaktiven Zubereitung oder Teilportion einer Reinigungsmittel-Portion Enzyme zuzusetzen und eine derartige Zubereitung dann – weiter bevorzugt – mit einem bereits bei niedriger Temperatur wasserlöslichen Material zu umfassen, um beispielsweise die enzymhaltige Zubereitung vor einem Wirkungsverlust durch Umgebungsbedingungen zu schützen. Die Enzyme sind weiter bevorzugt für den Einsatz unter den Bedingungen des Vorspülgangs, also beispielsweise in kaltem Wasser, optimiert.

## 39

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portionen dann sein, wenn die Enzymzubereitungen flüssig vorliegen, wie sie teilweise im Handel angeboten werden, weil dann eine schnelle Wirkung erwartet werden kann, die bereits im (relativ kurzen und in kaltem Wasser durchgeführten) Vorspülgang eintritt. Auch wenn – wie üblich – die Enzyme in fester Form eingesetzt werden und diese mit einer Umfassung aus einem wasserlöslichen Material versehen sind, das bereits in kaltem Wasser löslich ist, können die Enzyme bereits vor dem Hauptwaschgang bzw. Hauptreinigungsgang ihre Wirkung entfalten. Vorteil der Verwendung einer Umfassung aus wasserlöslichem Material, insbesondere aus kaltwasserlöslichem Material ist, daß das Enzym/die Enzyme in kaltem Wasser nach Auflösen der Umfassung schnell zur Wirkung kommt/kommen. Damit kann deren Wirkungszeit ausgedehnt werden, was dem Wasch- bzw. Spülergebnis zugute kommt.

Die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform noch weitere Additive, wie sie aus dem Stand der Technik als Additive für Wasch- bzw. Reinigungsmittel-Zubereitungen bekannt sind. Diese können entweder einer oder mehreren, im Bedarfsfall auch allen Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt werden oder erfindungsgemäß in die wasserlöslichen, die waschaktiven Zubereitungen umfassenden Materialien, also beispielsweise in die wasserlöslichen Folien, aber auch in Kapseln oder Coatings eingearbeitet werden, die als Umfassungen dienen können.

Eine bevorzugte Gruppe erfindungsgemäß verwendeter Additive sind optische Aufheller. Verwendet werden können hier die in Waschmitteln üblichen optischen Aufheller. Diese werden als wäßrige Lösung oder als Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Polymerlösung beigegeben, die in die Folie umgewandelt wird, oder werden einer Teil-Portion (waschaktiven Zubereitung) eines Wasch- oder Reinigungsmittels in fester oder flüssiger Form zugesetzt. Beispiele für optische Aufheller sind Derivate von Diaminostilbendisulfonsäure



bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind z. B. Salze der 4, 4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanol-amino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in den Teil-Portionen (waschaktiven Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl-)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl-)diphenyls oder 4-(4-Chlorstryl-)4'-(2-sulfostryl-)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven wurden UV-Schutz-Substanzen, Tenside, die insbesondere die Löslichkeit der wasserlöslichen Folie beeinflussen können, aber auch deren Benetzbarkeit und die Schaumbildung beim Auflösen steuern können, sowie Schauminhibitoren sowie Bitterstoffe, die ein versehentliches Verschlucken solcher Verpackungen oder Teile solcher Verpackungen von Kindern verhindern können, und auch Polymere und Bleichkatalysatoren bereits oben genannt.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Additiven sind Farbstoffe, insbesondere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Farbstoffe. Bevorzugt sind hier Farbstoffe, wie sie zur Verbesserung der optischen Produktanmutung in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzt werden. Die Auswahl derartiger Farbstoffe bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, insbesondere da derartige übliche Farbstoffe eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der waschaktiven Zubereitungen und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern haben, um diese nicht anzufärben. Die Farbstoffe sind erfindungsgemäß in den Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen von unter 0,01 Gew.-% zugegen.

4/

Eine weitere im Sinne der Erfindung bevorzugte Gruppe von Additiven sind Silberschutzmittel. Es handelt sich hier um eine Vielzahl von meist cyclischen organischen Verbindungen, die ebenfalls dem hier angesprochen Fachmann geläufig sind und dazu beitragen, das Anlaufen von Silber enthaltenden Gegenständen beim Reinigungsprozeß zu verhindern. Spezielle Beispiele können Triazole, Benzotriazole und deren Komplexe mit Metallen wie beispielsweise Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W oder Cu sein.

Als weitere erfindungsgemäße Zusätze können die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen auch sog. Soil Repellents enthalten, also Polymere, die auf Fasern oder harte Flächen (beispielsweise auf Porzellan und Glas) aufziehen, die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen und damit einer Wiederanschmutzung gezielt entgegenwirken. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil oder ein harter Gegenstand (Porzellan, Glas) verschmutzt wird, das/der bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxy-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Alle diese Additive werden den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen in Mengen bis höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, zugesetzt. Der Zusatz kann erfindungsgemäß zu einem Material einer wasserlöslichen Umfassung erfolgen, das die oder eine der waschaktive(n)

Zubereitung(en) umfaßt. Um die Ausgewogenheit der Rezeptur zu erhalten, ist es dem Fachmann auch möglich, das Kunststoffmaterial für die Umfassung entweder in seinem Gewicht zu steigern, um so den Depot-Effekt, der gemäß Erfindung durch Einarbeiten der Additive in die Umfassung(en) erzielt wird, auszunutzen oder aber die genannten Additive zusätzlich zumindest anteilsweise in der restlichen waschaktiven Zubereitung zu halten.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen zugesetzt, um den ästhetischen Gesamteindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der technischen Leistung (Weichspülergebnis) ein sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle oder Duftstoffe können einzelne Riechstoff-Verbindungen verwendet werden, beispielsweise die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoff-Verbindungen vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-t-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenz-yl-carbinylnacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsali-cylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether. Zu den Aldehyden zählen z. B. lineare Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lileal und Bourgeonal.

Zu den Ketonen zählen die Ionone,  $\alpha$ -Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol. Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, daß sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoff-Gemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Beispiele sind Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatöl, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl,

## 43

Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt an Duftstoffen im Bereich bis zu 2 Gew.-% der gesamten Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion. Diese sind also typische Additive, die sich aufgrund ihrer geringen Menge in üblichen Rezepturen nur schlecht homogen verteilen ließen, gemäß der vorliegenden Erfindung jedoch ideal dem Material der Umfassung(en) zugesetzt werden können und damit in gleichmäßiger Verteilung in den Wirkstoffportionspackungen gemäß der Erfindung vorliegen.

Die Duftstoffe können direkt in die waschaktiven Zubereitungen eingearbeitet werden; es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt. Dabei können die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden.

Die Parfüm- und Duftstoffe können grundsätzlich in jeder der Teil-Portionen (waschaktive Zubereitungen) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen enthalten sein. Besonders bevorzugt ist es jedoch, daß sie in einem Waschmittel in einer für den Nachwaschgang oder Weichspülgang vorgesehenen Teil-Waschmittel-Portion bzw. in einem Reinigungsmittel, besonders in einem Geschirrspülmittel, in einer für den Nachspülgang bzw. Klarspülgang vorgesehenen Teil-Reinigungsmittel-Portion, speziell Teil-Spülmittel-Portion, enthalten sind. Sie müssen daher erfindungsgemäß von einem nur bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) des Nachwaschgangs bzw. Nachspülgangs wasserlöslichen, bei den Bedingungen (insbesondere bei der Temperatur) der vorangehenden Waschgänge bzw. Spülgänge wasserunlöslichen Material, insbesondere von

einer entsprechenden Folie oder Kapsel umfaßt sein. Erfindungsgemäß ist dies beispielsweise mit einem aus mehreren Kammern bestehenden Beutel aus Folien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit machbar.

Die Erfindung betrifft auch ein Waschverfahren, worin man eine Wirkstoffportionsverpackung nach der obigen ausführlichen Beschreibung in einer Waschmaschine plaziert und durch Wasserzugabe und Aufheizen der Waschflotte über den Lösungspunkt der Umfassung die in der Umfassung enthaltenen Additive unter Lösen der Umfassung freisetzt. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen, worin man eine Wirkstoffportionspackung nach der obigen detaillierten Beschreibung in die Dosierkammer einer maschinellen Geschirrspülmaschine gibt und durch Wasserzugabe und Freigabe der Wirkstoffportionspackung aus der Dosierkammer die Additive unter Lösen der Umfassung freisetzt. Zu guter letzt betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung einer Wirkstoffportionspackung nach der obigen detaillierten Beschreibung, worin man eine Umfassung auswählt, die erst oberhalb Raumtemperatur wasserlöslich wird, die spülaktive Zubereitung im Innenraum der Geschirrspülmaschine plaziert und durch Wasserzugabe und Aufheizen der Spülflotte über den Lösungspunkt der Umfassung die in der Umfassung enthaltenen Additive unter Lösen der Umfassung freisetzt.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### **Verwendete Handelsnamen:**

|                                 |                                |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Aerosil R972; Fa. Degussa-Hüls; | Siliciumdioxid                 |
| Dehydol LT 7; Fa. Cognis;       | Fettalkoholethoxylat (EO = 7)  |
| Mowiol, Mowilith; Fa. Clariant, | Polyvinylalkohol, teilverseift |
| Optiblanc; Fa. Sigma;           | optischer Aufheller            |
| Polyviol; Fa. Wacker,           | Polyvinylalkohol               |
| Sokalan HP 53; Fa. BASF;        | Polyvinylpyrrolidon            |

45

Tinopal CBS-X; Fa. Ciba,

4,4'-Bis(2-sulfoäthyl)biphenyl; Di-Natrium-Salz  
(optischer Aufheller)

## Beispiele 1 bis 7 und Vergleichsbeispiel

### I. Vergleichsbeispiel

1 000 Gewichtsteile Polyvinylalkohol

2,5 Gewichtsteile Stearinsäure (Natriumsalz)

100 Gewichtsteile Glycerin

6 Gewichtsteile feinverteiltes SiO<sub>2</sub> und

60 Gewichtsteile Sorbit

werden zu einer ca. 40 prozentigen wäßrigen Lösung verrührt. Aus dieser Lösung wird durch Thermokalandrierung eine Folie mit einer Dicke von 10 bis 50 µm hergestellt. Die Folie wird zum Verpacken von maschinellen Geschirrspülmitteln in TabForm oder einer Waschmitteltablette eingesetzt, indem diese Tabs eingeschlagen und die Folienränder versiegelt werden. Durch Auswahl der Polyvinylalkohol-Typen kann der Auflösepunkt der Folie zwischen 0 und 80 °C variiert werden. Im vorliegenden Fall wurde mit einer sich bei 20 °C lösenden Folie gearbeitet.

### II. Erfindungsgemäße Beispiele

Analog zu diesem Vergleichsbeispiel werden analoge Folien hergestellt mit jeweils

Beispiel 1: 5 Gew.-% eines optischen Aufhellers;

Beispiel 2: 5 Gew.-% einer UV-Schutz-Substanz;

Beispiel 3: 5 Gew.-% eines blauen Waschmittelfarbstoffes;

Beispiel 4: 10 Gew.-% einer Waschmittelparfümmischung;

Beispiel 5: 20 Gew.-% eines Soil Repellent Polymers auf Basis von Ethylenglykol und Terephthalsäure;

Beispiel 6: 3 Gew.-% eines Cobaltaminkomplexes; oder

Beispiel 7: 10 Gew.-% Benzotriazol

versetzt.

Die genannten Substanzen sind unter Aufwendung von mechanischer Energie gut in die Polymerfolien einarbeitbar. Die Einarbeitung erfolgt - wo möglich - in wäßriger Lösung, ansonsten in wäßriger Dispersion. Die entstandenen Folien sind gleichmäßig und lösen sich bei Spülversuchen vollständig auf, so daß die Additive freigesetzt werden.

### Beispiel 8

Ein Portionsbeutel für Waschmittel in Form von Perlen („Megaperls“) enthält 37,5 g waschaktiver Zubereitungen. Für einen Waschgang werden 2 Portionsbeutel (= 75 g waschaktiver Zubereitungen) eingesetzt. Die diese umfassende Folie hatte eine Stärke von 30 µm, und es wurden 1,5 g Folie für beide Beutel als Umfassung verwendet (entsprechend 2 Gew.-%).

- (a) Es wurde eine Folie hergestellt, die (α) 13,5 Gew.-% Optiblanc 2MG (9 % Aktivgehalt); (β) 2,2 Gew.-% Tinopal CBS-X (2 % Aktivgehalt); und (γ) 84,3 Gew.-% PVAL und Hilfsstoffe enthielt. In 1,5 g Folie war damit genau die Aufheller-Menge vorhanden, wie sie für die Megaperls vorgesehen war. Die Folie war transparent mit einem opaleszierenden Schein, aber nicht störend gefärbt.
- (b) Es wurde eine Folie hergestellt, die (α) 25 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (Aktivgehalt aus wäßriger Lösung Sokolan HP53) und (β) 75 Gew.-% PVAL und Hilfsstoffe enthielt. In 1,5 g Folie war damit genau die Menge an Vergrauungsinhibitor (PVP) vorhanden, wie sie für Megaperls Color vorgesehen war. Die Folie war farblos transparent.

Mit beiden Folien ließen sich unterschiedliche Rezepturen verschiedener Waschmittel realisieren, ohne daß Aufbereitungs-Mischer und Transportwege der Rohstoffe mit unerwünschten Additiven kontaminiert wurden, da die Aufheller bzw. Vergrauungsinhibitoren dem Folienmaterial beigemischt wurden. Der Aufwand für einen Produktwechsel im Herstellungsprozeß beschränkte sich also auf den Folienwechsel in der Abfüllmaschine.



**Beispiel 9**

Es wurden PVA-Folien für Waschmittel-Umfassungen hergestellt, die verschiedene Waschmittelinhaltsstoffe oder Weichmacher enthielten. Folie 1 und 2 waren geblasene Folien, die Folien 3 bis 9 waren gepreßte Folien. Die unten angegebenen Mischungen wurden in einem Brabender-Doppelschneckenknetzer (DSK) 42/7 verarbeitet. Der DSK arbeitete mit gegenläufigen Schnecken, wodurch eine extrem gute Durchmischung gewährleistet wurde. Die Temperaturen zur Verarbeitung der Mischungen betrugen in den drei vorhandenen Zonen entlang der Schnecke 140 °C und in der Austrittsdüse 147 °C.

Die Mischungen 1 und 2 wurden mit 50 U/min verarbeitet und granuliert. Das erhaltene Granulat wurde in einer Folienblasanlage (Einschneckenknetzer / Brabender) verarbeitet. Das Temperaturprofil von der Einzugszone bis zur Düse wurde wie folgt eingestellt: Heizzonen 1 bis 6: 180, 175, 160, 150, 120, 120°C. Die Schnecke wurde mit 50 U/min betrieben, dies ergab ein Drehmoment von 80 Nm. Es wurde eine Folienabzugsgeschwindigkeit von 1,3 eingestellt.

Die Mischungen 3 bis 9 wurden bei 50 U/min und durch eine Banddüse extrudiert. Die Maße der Düse betragen 50 x 0,5mm, so daß ein Band von 45 mm Breite und 0,5 mm Dicke erhalten wurde. Das erhaltene Band wurde mit einer heizbaren Presse (Fa. Webre) zu Folien gepreßt. Als Preßtemperaturen wurden 120 bis 180°C gewählt; der Anpreßdruck betrug 50 bis 60 bar.

**Folie 1:**

|                        |               |                          |
|------------------------|---------------|--------------------------|
| <b>Polyviol 05/290</b> | <b>83,0 %</b> | <b>SRP für Baumwolle</b> |
| Glycerin               | 11,3 %        |                          |
| Sorbit                 | 5,1 %         |                          |
| Aerosil                | 0,5 %         |                          |
| Stearinsäure           | 0,1 %         |                          |
|                        | <hr/> 100,0%  |                          |

**Folie 2:**

|                        |               |                          |
|------------------------|---------------|--------------------------|
| <b>Polyviol 05/290</b> | <b>37,6 %</b> | <b>SRP für Baumwolle</b> |
| Mowilith 8/88          | 37,6 %        |                          |
| Glycerin               | 16,7 %        |                          |
| Sorbit                 | 4,6 %         |                          |
| Dest. Wasser           | 2,8 %         |                          |
| Aerosil                | 0,5 %         |                          |
| Stearin                | 0,2 %         |                          |
|                        | <hr/> 100,0 % |                          |

**Folie 3:**

|              |             |
|--------------|-------------|
| Mowiol 8/88  | 41,4 %      |
| Mowiol 4/88  | 41,4 %      |
| Glycerin     | 8,3 %       |
| Sorbit       | 5,0 %       |
| Dest. Wasser | 3,2 %       |
| Aerosil R972 | 0,5 %       |
| Stearinsäure | 0,2 %       |
|              | <hr/> 100 % |

**Folie 4:**

|               |                            |
|---------------|----------------------------|
| Mowiol 8/88   | 42,5 %                     |
| Mowiol 4/88   | 42,5 %                     |
| Glycerin      | 4,3 %                      |
| Sorbit        | 2,6 %                      |
| <b>PEG400</b> | <b>6,8 % (Weichmacher)</b> |
| Dest. Wasser  | 0,5 %                      |
| Aerosil R972  | 0,5 %                      |
| Stearinsäure  | 0,3 %                      |
|               | <hr/> 100 %                |

**Folie 5:**

|                     |                       |
|---------------------|-----------------------|
| Mowiol 8/88         | 41,4 %                |
| Mowiol 4/88         | 41,4 %                |
| Glycerin            | 4,1 %                 |
| Sorbit              | 2,5 %                 |
| <b>Dehydol LS 4</b> | <b>6,6 % (Tensid)</b> |
| Dest. Wasser        | 3,3 %                 |
| Aerosil R972        | 0,5 %                 |
| Stearinsäure        | 0,2 %                 |
|                     | <hr/> 100 %           |

50

**Folie 6:**

|              |                |
|--------------|----------------|
| Mowiol 8/88  | 41,4 %         |
| Mowiol 4/88  | 41,4 %         |
| Glycerin     | 4,1 %          |
| Sorbit       | 2,5 %          |
| Dehydol LT7  | 6,6 % (Tensid) |
| Dest. Wasser | 3,3 %          |
| Aerosil R972 | 0,5 %          |
| Stearinsäure | 0,2 %          |

---

100 %**Folie 7:**

|              |                   |
|--------------|-------------------|
| Mowiol 8/88  | 40,5 %            |
| Mowiol 4/88  | 40,5 %            |
| Tinopal CBS  | 2,2 % (Aufheller) |
| Glycerin     | 8,0 %             |
| Sorbit       | 4,9 %             |
| Dest. Wasser | 3,2 %             |
| Aerosil R972 | 0,5 %             |
| Stearinsäure | 0,2 %             |

---

100 %**Folie 8:**

|              |                    |
|--------------|--------------------|
| Mowiol 8/88  | 35,8 %             |
| Mowiol 4/88  | 35,8 %             |
| Optiblanc    | 13,4 % (Aufheller) |
| Glycerin     | 7,2 %              |
| Sorbit       | 4,3 %              |
| Dest. Wasser | 2,8 %              |
| Aerosil R972 | 0,4 %              |
| Stearinsäure | 0,2 %              |

---

100 %

**Folie 9:**

|              |                    |
|--------------|--------------------|
| Mowiol 8/88  | 34,0 %             |
| Mowiol 4/88  | 34,0 %             |
| Optiblan     | 13,5 % (Aufheller) |
| Tinopal CBS  | 4,4 % (Aufheller)  |
| Glycerin     | 9,5 %              |
| Sorbit       | 4,1 %              |
| Aerosil R972 | 0,3 %              |
| Stearinsäure | 0,2 %              |

---

100 %

Die erhaltenen Folien enthielten das/die jeweilige(n) Additiv(e) in gleichmäßiger Konzentration, d. h. das/die Additiv(e) war(en) im jeweiligen Folienmaterial gleichmäßig verteilt. Die Folien zeigten hervorragende Eigenschaften beim Herstellen von Wirkstoffportionspackungen und ließen sich auf den vorhandenen Maschinen problemlos verarbeiten. Die Folien der erhaltenen Wirkstoffportionspackungen lösten sich in wäßriger Phase genauso gut und vollständig auf wie die entsprechenden, kein(e) Additiv(e) enthaltenden Folien. Die Wirkung der Additive in den Folien führte zum gleichen Ergebnis wie diejenige der Additive in der Waschmittel-Zubereitung; im Unterschied zur ersteren war jedoch eine größere Konzentration der Additive in den Zubereitungen des Standes der Technik erforderlich, um die Konzentrationsschwankungen aufgrund der inhomogenen Verteilung auszugleichen.

### Patentansprüche

1. Wirkstoffportionspackung, umfassend wenigstens eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung und wenigstens eine wenigstens eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung ganz oder teilweise umschließende Umfassung, worin die Umfassung unter Wasch-, Reinigungs- oder Spülbedingungen löslich ist und wenigstens eine Einzelkomponente der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung gebunden enthält.
2. Wirkstoffportionspackung nach Anspruch 1, worin die Einzelkomponente(n) eine solche Komponente ist/solche Komponenten sind, die die Wirksamkeit der wasch-, reinigungs oder spülaktiven Zubereitung(en) steuern oder deren Verbraucherakzeptanz steigern ("Additive").
3. Wirkstoffportionspackung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin die Einzelkomponente(n) ganz oder überwiegend in der/den löslichen Umfassung(en) physikalisch gebunden vorliegt/vorliegen.
4. Wirkstoffportionspackung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Umfassung ein wasserlösliches Polymer-Material umfaßt, bevorzugt ein flächiges Kunststoffteil ist, weiter bevorzugt eine Kunststoffverpackung ist, insbesondere eine Verpackung in Form einer wasserlöslichen Polymer-Folie umfaßt.
5. Wirkstoffportionspackung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das flächige Kunststoffteil eine gesiegelte oder geklebte Kunststoffverpackung ist, bevorzugt eine mit einem wasserlöslichen Kleber geklebte wasserlösliche Polymer-Folie ist.

## 53

6. Wirkstoffportionspackung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Material der Umfassung gewählt ist aus der aus (gegebenenfalls acetalisiertem) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, wasserlöslichen Polyacrylaten, wasserlöslichen Polyurethanen, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivaten und deren Mischungen bestehenden Gruppe.
7. Wirkstoffportionspackung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin es sich bei der/den Einzelkomponente(n) ("Additiv(en)") um ein oder mehrere Additiv(e) handelt, das/die die Waschleistung oder die ästhetische, insbesondere die geruchliche Anmutung der Zubereitung positiv beeinflußt/beeinflussen und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um optische Aufheller und/oder Farbübertragungsinhibitoren handelt und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um UV-Schutz-Substanzen handelt und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Farbstoffe handelt und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um Duftstoffe handelt und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um Bitterstoffe handelt und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um Tenside und/oder Schauminhibitoren handelt und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um Polymere handelt, die Gewebe oder harte Oberflächen gegen Wiederanschmutzung ausrüsten (Soil-Repellent Polymere) und/oder die Cobuildereigenschaften aufweisen und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um Bleichkatalysatoren handelt, insbesondere um Mangan- oder Cobaltverbindungen, und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um Substanzen handelt, die neben maschinellen Geschirrspülmitteln zum Schutz von Silber eingesetzt werden, und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um ein oder mehrere Enzym(e) handelt und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um ein oder mehrere Phosphonat(e) handelt, und/oder worin es sich bei dem/den Additiv(en) um Vergrauungsinhibitoren handelt.
8. Wirkstoffportionspackung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Umfassung(en) zu mindestens 40 Gew.-% aus (gegebenenfalls acetalisiertem) Polyvinylalkohol bestehen.

9. Wirkstoff-Portionspackung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die Umfassung(en) zu bis zu 60 Gew.-% aus einem oder mehreren der Additive bestehen.
10. Wirkstoffportionspackung nach einem der Ansprüchen 1 bis 9, worin es sich bei der reinigungsaktiven Zubereitung um ein Reinigungsmittel handelt und/oder worin es sich bei der spülaktiven Zubereitung um ein Mittel für das maschinelle Geschirrspülen handelt und/oder worin es sich bei der waschaktiven Zubereitung um ein Waschmittel handelt und/oder worin es sich bei der waschaktiven Zubereitung um ein Waschhilfsmittel, insbesondere eine Builder- oder Bleichzusammensetzung, handelt und/oder worin es sich bei der waschaktiven Zubereitung um ein Wäschenachbehandlungsmittel handelt.
11. Verfahren zur Herstellung von Wirkstoffportionspackungen aus wenigstens einer wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung und wenigstens einer wenigstens eine wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung ganz oder teilweise umschließenden Umfassung, worin man ein oder mehrere Umfassungs-Material(ien) in eine flüssige Form bringt, dem/den flüssigen Umfassungs-Material(ien) eine feinverteilbare Zubereitung wenigstens einer Einzelkomponente der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung zusetzt, die Mischung zu einem flächigen Gebilde verarbeitet und die wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung mit dem flächigen Gebilde ganz oder teilweise umschließt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, worin man ein oder mehrere Umfassungs-Material(ien) schmilzt oder in einem Lösungsmittel, bevorzugt in Wasser, löst und/oder der Schmelze oder der Lösung eine feinverteilbare Zubereitung wenigstens einer Einzelkomponente der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung zusetzt, bevorzugt der Schmelze eine feinteilige Zubereitung wenigstens einer Einzelkomponente der wasch-, reinigungs- oder spülaktiven Zubereitung zusetzt oder der Lösung, besonders bevorzugt der wäßrigen Lösung, eine Lösung, besonders bevorzugt eine wäßrige Lösung, oder eine Dispersion einer feinverteilbaren Zubereitung in dem Lösungsmittel der

55

Lösung, besonders bevorzugt eine wäßrige Dispersion einer feinverteilbaren Zubereitung, zusetzt und/oder die Mischung zu einem flächigen Gebilde vergießt, besonders bevorzugt zu einer Folie vergießt, und/oder diese(s) anschließend aushärtet und mit dem erhärteten flächigen Gebilde, vorzugsweise mit der erhärteten Folie, die wasch-, reinigungs- oder spülaktive Zubereitung ganz oder teilweise umschließt.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, worin man als Umfassungs-Material(ien) eine oder mehrere Verbindungen aus der aus (gegebenenfalls acetalisiertem) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, wasserlöslichen Polyacrylaten, wasserlöslichen Polyurethanen, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivaten und deren Mischungen bestehenden Gruppe wählt, vorzugsweise worin man als Umfassungs-Material ein Material wählt, das aus (gegebenenfalls acetalisiertem) Polyvinylalkohol besteht oder diesen umfaßt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, worin man das so erhaltene flächige Gebilde, vorzugsweise die so erhaltene wasserlösliche Polymerfolie, in an sich bekannter Weise mit einem weiteren flächigen Material, vorzugsweise einer weiteren Folie oder mit einem Papier, das/die gewünschtenfalls additivfrei und wasserlöslich ist, kaschiert.
15. Waschverfahren, worin man eine Wirkstoffportionsverpackung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in einer Waschmaschine plaziert und durch Wasserzugabe und Aufheizen der Waschflotte über den Lösungspunkt der Umfassung die in der Umfassung enthaltenen Additive unter Lösen der Umfassung freisetzt.
16. Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen, worin man eine Wirkstoffportionspackung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in die Dosierkammer einer maschinellen Geschirrspülmaschine gibt und durch Wasserzugabe und Freigabe der Wirkstoffportionspackung aus der Dosierkammer die Additive unter Lösen der Umfassung freisetzt.



56

17. Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung einer Wirkstoffportionspackung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin man eine Umfassung auswählt, die erst oberhalb Raumtemperatur wasserlöslich wird, die spülaktive Zubereitung im Innenraum der Geschirrspülmaschine platziert und durch Wasserzugabe und Aufheizen der Spülflotte über den Lösungspunkt der Umfassung die in der Umfassung enthaltenen Additive unter Lösen der Umfassung freisetzt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05540

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C11D17/04 B65D65/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C11D B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
|------------|--|-------------------------|
| X          | US 4 115 292 A (RICHARDSON DAVID L ET AL)<br>19 September 1978 (1978-09-19)<br><br>column 15, line 20 -column 16, line 55<br>column 17, line 34 - line 56<br>--- | 1-9,<br>11-14,<br>16,17 |
| X          | US 4 692 494 A (SONENSTEIN GERARD G)<br>8 September 1987 (1987-09-08)<br>claims; example 1<br>---  | 1-9,<br>11-13           |
| X          | EP 0 291 198 A (CLOROX CO)<br>17 November 1988 (1988-11-17)<br>page 6, line 25 - line 50; claims<br>---  | 1-9,<br>11-13,15        |
| X          | DE 44 16 481 A (GEYER STEFAN DR RER NAT)<br>16 November 1995 (1995-11-16)<br>the whole document<br>---<br><br>-/--   | 1-9                     |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2000

Date of mailing of the international search report

19/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatio Application No  
PCT/EP 00/05540

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | DE 41 15 286 A (HENKEL KGAA)<br>12 November 1992 (1992-11-12)<br>claims            | 1,2,4-7               |
| A          | EP 0 700 989 A (PROCTER & GAMBLE)<br>13 March 1996 (1996-03-13)<br>claims          | 1-9,11,<br>16         |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 00/05540

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| US 4115292 A                              | 19-09-1978          | NONE   |  |
| US 4692494 A                              | 08-09-1987          | AU 552603 B<br>AU 7818481 A<br>BE 891466 A<br>BR 8108119 A<br>CA 1197340 A<br>CH 657108 A<br>DE 3148931 A<br>DK 555781 A,B,<br>FR 2496114 A<br>GB 2090603 A,B<br>IT 1144528 B<br>JP 1592244 C<br>JP 2014376 B<br>JP 57125240 A<br>MX 161147 A<br>NZ 199130 A<br>PH 21825 A<br>ZA 8108517 A | 12-06-1986<br>24-06-1982<br>14-06-1982<br>28-09-1982<br>26-11-1985<br>15-08-1986<br>24-06-1982<br>16-06-1982<br>18-06-1982<br>14-07-1982<br>29-10-1986<br>14-12-1990<br>06-04-1990<br>04-08-1982<br>08-08-1990<br>31-07-1985<br>04-03-1988<br>27-07-1983 |
| EP 0291198 A                              | 17-11-1988          | US 4747976 A<br>US 4885105 A<br>AU 604890 B<br>AU 1608288 A<br>BR 8802311 A<br>CA 1309924 A<br>DE 3885507 D<br>DE 3885507 T<br>ES 2059512 T<br>JP 1014244 A<br>MX 166114 B<br>TR 25210 A<br>US RE34988 E   | 31-05-1988<br>05-12-1989<br>03-01-1991<br>17-11-1988<br>13-12-1988<br>10-11-1992<br>16-12-1993<br>03-03-1994<br>16-11-1994<br>18-01-1989<br>21-12-1992<br>26-11-1992<br>04-07-1995   |
| DE 4416481 A                              | 16-11-1995          | NONE   |  |
| DE 4115286 A                              | 12-11-1992          | WO 9220594 A   | 26-11-1992   |
| EP 0700989 A                              | 13-03-1996          | CA 2199369 A<br>FI 971015 A<br>NO 970828 A<br>WO 9608555 A<br>US 5783541 A   | 21-03-1996<br>11-03-1997<br>24-02-1997<br>21-03-1996<br>21-07-1998   |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 00/05540

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C11D17/04 B65D65/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D B65D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.       |
|------------|--|--------------------------|
| X          | US 4 115 292 A (RICHARDSON DAVID L ET AL)<br>19. September 1978 (1978-09-19)<br><br>Spalte 15, Zeile 20 - Spalte 16, Zeile 55<br>Spalte 17, Zeile 34 - Zeile 56<br>--- | 1-9,<br>11-14,<br>16, 17 |
| X          | US 4 692 494 A (SONENSTEIN GERARD G)<br>8. September 1987 (1987-09-08)<br>Ansprüche; Beispiel 1<br>---   | 1-9,<br>11-13            |
| X          | EP 0 291 198 A (CLOROX CO)<br>17. November 1988 (1988-11-17)<br>Seite 6, Zeile 25 - Zeile 50; Ansprüche<br>---   | 1-9,<br>11-13, 15        |
| X          | DE 44 16 481 A (GEYER STEFAN DR RER NAT)<br>16. November 1995 (1995-11-16)<br>das ganze Dokument<br>---  | 1-9                      |
|            | ---  |                          |
|            | ---/--   |                          |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*g\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05540

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | DE 41 15 286 A (HENKEL KGAA)<br>12. November 1992 (1992-11-12)<br>Ansprüche<br>---                 | 1,2,4-7            |
| A          | EP 0 700 989 A (PROCTER & GAMBLE)<br>13. März 1996 (1996-03-13)<br>Ansprüche<br>-----              | 1-9,11,<br>16      |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, ... zur selben Patentfamilie gehören:

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 00/05540

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |             | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|
| US 4115292   | A | 19-09-1978                    | KEINE                             |             |                               |
| US 4692494   | A | 08-09-1987                    | AU                                | 552603 B    | 12-06-1986                    |
|  |   |                               | AU                                | 7818481 A   | 24-06-1982                    |
|  |   |                               | BE                                | 891466 A    | 14-06-1982                    |
|  |   |                               | BR                                | 8108119 A   | 28-09-1982                    |
|  |   |                               | CA                                | 1197340 A   | 26-11-1985                    |
|  |   |                               | CH                                | 657108 A    | 15-08-1986                    |
|  |   |                               | DE                                | 3148931 A   | 24-06-1982                    |
|  |   |                               | DK                                | 555781 A,B, | 16-06-1982                    |
|  |   |                               | FR                                | 2496114 A   | 18-06-1982                    |
|  |   |                               | GB                                | 2090603 A,B | 14-07-1982                    |
|  |   |                               | IT                                | 1144528 B   | 29-10-1986                    |
|  |   |                               | JP                                | 1592244 C   | 14-12-1990                    |
|  |   |                               | JP                                | 2014376 B   | 06-04-1990                    |
|  |   |                               | JP                                | 57125240 A  | 04-08-1982                    |
|  |   |                               | MX                                | 161147 A    | 08-08-1990                    |
|  |   |                               | NZ                                | 199130 A    | 31-07-1985                    |
|  |   |                               | PH                                | 21825 A     | 04-03-1988                    |
|  |   |                               | ZA                                | 8108517 A   | 27-07-1983                    |
| EP 0291198   | A | 17-11-1988                    | US                                | 4747976 A   | 31-05-1988                    |
|  |   |                               | US                                | 4885105 A   | 05-12-1989                    |
|  |   |                               | AU                                | 604890 B    | 03-01-1991                    |
|  |   |                               | AU                                | 1608288 A   | 17-11-1988                    |
|  |   |                               | BR                                | 8802311 A   | 13-12-1988                    |
|  |   |                               | CA                                | 1309924 A   | 10-11-1992                    |
|  |   |                               | DE                                | 3885507 D   | 16-12-1993                    |
|  |   |                               | DE                                | 3885507 T   | 03-03-1994                    |
|  |   |                               | ES                                | 2059512 T   | 16-11-1994                    |
|  |   |                               | JP                                | 1014244 A   | 18-01-1989                    |
|  |   |                               | MX                                | 166114 B    | 21-12-1992                    |
|  |   |                               | TR                                | 25210 A     | 26-11-1992                    |
|  |   |                               | US                                | RE34988 E   | 04-07-1995                    |
| DE 4416481   | A | 16-11-1995                    | KEINE                             |             |                               |
| DE 4115286   | A | 12-11-1992                    | WO                                | 9220594 A   | 26-11-1992                    |
| EP 0700989   | A | 13-03-1996                    | CA                                | 2199369 A   | 21-03-1996                    |
|  |   |                               | FI                                | 971015 A    | 11-03-1997                    |
|  |   |                               | NO                                | 970828 A    | 24-02-1997                    |
|  |   |                               | WO                                | 9608555 A   | 21-03-1996                    |
|  |   |                               | US                                | 5783541 A   | 21-07-1998                    |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



### **Use of Polyvinyl Alcohols as Soil Release Detergent Additives**

This invention relates to the use of polyvinyl alcohol as a soil release polymer for boosting the cleaning performance of detergents in the washing of textiles, particularly textiles consisting of or containing cotton, and to detergents containing polyvinyl alcohol in combination with a certain  
5 surfactant system.

Besides the ingredients essential to the washing process, such as surfactants and builders, detergents generally contain other constituents which may be collectively referred to as washing auxiliaries and which comprise such diverse groups of active substances as foam regulators,  
10 redeposition inhibitors, bleaching agents, bleach activators and dye transfer inhibitors. Auxiliaries of the type in question also include substances which provide the fibers with soil-repellent properties and which, if present during the washing process, support the soil release capacity of the other detergent ingredients. The same also applies to  
15 cleaning compositions for hard surfaces. Substances such as these are often referred to as soil release agents or, by virtue of their ability to provide the treated surface - for example the fibers - with soil-repellent properties, as soil repellents. By virtue of their chemical similarity to polyester fibers, copolyesters containing dicarboxylic acid units, alkylene glycol units and  
20 polyalkylene glycol units are particularly effective soil release agents for polyester fabrics. Soil release copolyesters of the type mentioned and their use in detergents have been known for some time.

For example, **DE-OS 16 17 141** describes a washing process using polyethylene terephthalate/polyoxyethylene glycol copolymers. **DE-OS 22**  
25 **00 911** relates to detergents containing a nonionic surfactant and a copolymer of polyoxyethylene glycol and polyethylene terephthalate. **DE-**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**OS 22 53 063** mentions acidic textile finishes containing a copolymer of a dibasic carboxylic acid and an alkylene or cycloalkylene polyglycol and, optionally, an alkylene or cycloalkylene glycol. Polymers of ethylene terephthalate and polyethylene oxide terephthalate, in which the

5 polyethylene glycol units have molecular weights of 750 to 5,000 and the molar ratio of ethylene terephthalate to polyethylene oxide terephthalate is 50:50 to 90:10, and their use in detergents are described in German patent **DE 28 57 292**. According to **DE-OS 33 24 258**, ethylene terephthalate/polyethylene oxide terephthalate polymers with molecular

10 weights of 15,000 to 50,000, in which the polyethylene glycol units have molecular weights of 1,000 to 10,000 and the molar ratio of ethylene terephthalate to polyethylene oxide terephthalate is 2:1 to 6:1, may be used in detergents. European patent **EP 0 066 944** relates to fabric treatment compositions containing a copolyester of ethylene glycol, polyethylene

15 glycol, aromatic dicarboxylic acid and sulfonated aromatic dicarboxylic acid in certain molar ratios. European patent **EP 0 185 427** mentions methyl-terminated or ethyl-terminated polyesters containing ethylene and/or propylene terephthalate and polyethylene oxide terephthalate units and detergents containing this soil release polymer. European patent **EP 0 241**

20 **984** relates to a polyester containing substituted ethylene units and glycerol units in addition to oxyethylene groups and terephthalic acid units. European patent **EP 0 241 985** discloses soil release polyesters which, in addition to oxyethylene groups and terephthalic acid units, contain 1,2-propylene, 1,2-butylene and/or 3-methoxy-1,2-propylene groups and

25 glycerol units and which are terminated by C<sub>1-4</sub> alkyl groups. European patent **EP 0 253 567** relates to soil release polymers with a molecular weight of 900 to 9,000 of ethylene terephthalate and polyethylene oxide terephthalate, the polyethylene glycol units having molecular weights of 300 to 3,000 and the molar ratio of ethylene terephthalate to polyethylene

30 oxide terephthalate being 0.6 to 0.95:1. Polyesters containing

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

polypropylene terephthalate and polyoxyethylene terephthalate units which are at least partly terminated by C<sub>1-4</sub> alkyl or acyl groups are known from European patent application **EP 0 272 033**. European patent **EP 0 274 907** describes sulfoethyl-terminated terephthalate-containing soil release  
5 polyesters. According to European patent application **EP 0 357 280**, soil release polyesters containing terephthalate, alkylene glycol and poly-C<sub>2-4</sub>-glycol units are prepared by sulfonation of unsaturated terminal groups. The graft copolymers of polyalkylene oxides based on ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide and optionally partly saponified vinyl  
10 acetate known from European patent **EP 0 219 048** also have a soil release effect.

The polymers known from this extensive prior art are attended by the disadvantage that they have little, if any, effect in textiles which do not consist or do not predominantly consist of polyester. A large number of  
15 modern textiles consist of cotton or cotton/polyester blends so that there is a need for soil release polymers with a better effect even against fatty soils on such textiles.

It has surprisingly been found that this problem can be solved by using polyvinyl alcohols.

20 The present invention relates to the use of polyvinyl alcohol for boosting the cleaning performance of detergents in the washing of textiles, particularly when the textiles consist of or contain cotton.

Polyvinyl alcohols cannot be obtained by direct polymerization processes because the basic monomer required, namely vinyl alcohol,  
25 does not exist. Accordingly, polyvinyl alcohols are prepared by polymer-analog reactions, more particularly by hydrolysis and, on an industrial scale, above all by the alkali-catalyzed transesterification of polyvinyl acetates with alcohols (for example methanol) in solution.

Polyvinyl alcohols preferably used in accordance with the invention,  
30 which are generally marketed as white-yellowish powders or granules,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

have molecular weights in the range from 3000 g/mole to 320,000 g/mole and more particularly in the range from 8000 g/mole to 200,000 g/mole (corresponding to degrees of polymerization of about 75 to 8000 and, more particularly, in the range from about 200 to 5000). They preferably have  
5 degrees of hydrolysis of 20% by weight to 100% by weight and, more particularly, in the range from 30% by weight to 90% by weight. Polyvinyl alcohols with molecular weights of 10,000 g/mole to 100,000 g/mole (corresponding to degrees of polymerization of 500 to 2500) and degrees of hydrolysis of 85% by weight to 90% by weight may also be used.

10 Accordingly, these polyvinyl alcohols are completely or partly saponified polyvinyl alcohol esters, more particularly polyvinyl acetates, with a residual content of acyl groups, more particularly acetyl groups, of up to about 80% by weight and, more particularly, from 10% by weight to 12% by weight. The polyvinyl alcohols may be characterized more closely by  
15 indication of the degree of polymerization of the starting polymer, the degree of hydrolysis, the saponification number or the solution viscosity. Polyvinyl alcohols have a high degree of purity and only contain at most 3% by weight of methanol.

The transition temperatures of polyvinyl alcohols are dependent  
20 upon the acetyl group content, the distribution of the acetyl groups along the chain and the tacticity of the polymers. Fully saponified polyvinyl alcohols have a glass transition temperature of 85°C, the value for partly (87-89%) saponified products being distinctly lower at around 58°C. Depending on their degree of hydrolysis, polyvinyl alcohols which normally  
25 have a density of about 1.2 to 1.3 g/cm<sup>3</sup> are normally soluble in water and highly polar organic solvents, such as formamide, dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide and are not attacked by (chlorinated) hydrocarbons, esters, fats and oils. Polyvinyl alcohols are classified as toxicologically safe and are biodegradable.

30 If desired, other soil release polymers, more particularly polyester-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



active soil release polymers, may be used in addition to the polyvinyl alcohols. These other soil release polymers include copolyesters of dicarboxylic acids, for example adipic acid, phthalic acid or terephthalic acid, diols, for example ethylene glycol or propylene glycol, and polydiols, for example polyethylene glycol or polypropylene glycol. Soil release polyesters preferably used include compounds which, formally, can be obtained by esterifying two monomers, the first monomer being a dicarboxylic acid  $\text{HOOC-Ph-COOH}$  and the second monomer being a diol  $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ , which may also be present as polymeric diol  $\text{H-(O-(CHR}_{11}\text{)}_a)_b\text{OH}$ . In these formulae, Ph represents an o-, m- or p-phenylene group which may carry 1 to 4 substituents selected from  $\text{C}_{1-22}$  alkyl groups, sulfonic acid groups, carboxyl groups and mixtures thereof,  $\text{R}^{11}$  is hydrogen, a  $\text{C}_{1-22}$  alkyl group or mixtures thereof, a is a number of 2 to 6 and b is a number of 1 to 300. The polyesters obtainable from these monomers preferably contain both monomer diol units  $\text{O-(CHR}_{11}\text{)}_a\text{O-}$  and polymer diol units  $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a)_b\text{O-}$ . The molar ratio of monomer diol units to polymer diol units is preferably 100:1 to 1:100 and, more preferably, 10:1 to 1:10. In the polymer diol units, the degree of polymerization b is preferably in the range from 4 to 200 and more preferably in the range from 12 to 140. The molecular weight or rather the average molecular weight or the maximum of the molecular weight distribution of preferred soil release polyesters is in the range from 250 to 100,000 and more preferably in the range from 500 to 50,000. The acid on which the group Ph is based is preferably selected from terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, trimellitic acid, mellitic acid, the isomers of sulfophthalic acid, sulfoisophthalic acid and sulfoterephthalic acid and mixtures thereof. If their acid groups are not part of the ester bonds in the polymer, they are preferably present in salt form, more particularly as alkali metal or ammonium salts. Of these, the sodium and potassium salts are particularly preferred. If desired, small amounts of the monomer  $\text{HOOC-Ph-COOH}$ ,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

more particularly no more than 10 mole-%, based on the percentage content of Ph with the meaning defined above, may be replaced by other acids containing at least two carboxyl groups in the soil release polyester. These acids include, for example, alkylene and alkenylene dicarboxylic acids, such as malonic acid, succinic acid, fumaric acid, maleic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid and sebacic acid. The preferred diols  $\text{HO}-(\text{CHR}^{11})_a\text{OH}$  include those in which  $\text{R}^{11}$  is hydrogen and  $a$  is a number of 2 to 6 and those in which  $a$  has a value of 2 and  $\text{R}^{11}$  is selected from hydrogen and alkyl groups containing 1 to 10 and, more particularly, 1 to 3 carbon atoms. Among the last-mentioned diols, those with the formula  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{11}-\text{OH}$ , where  $\text{R}^{11}$  is as defined above, are particularly preferred. Examples of diol components are ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, butane-1,4-diol, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, octane-1,8-diol, decane-1,2-diol, dodecane-1,2-diol and neopentyl glycol. Among the polymeric diols, polyethylene glycol with an average molecular weight of 1,000 to 6,000 is particularly preferred. If desired, these polyesters may also be end-capped, suitable terminal groups being alkyl groups containing 1 to 22 carbon atoms and esters of monocarboxylic acids. The terminal groups attached via ester bonds may be based on alkyl, alkenyl and aryl monocarboxylic acids containing 5 to 32 carbon atoms and, more particularly, 5 to 18 carbon atoms. These include valeric acid, caproic acid, oenanthic acid, caprylic acid, pelargonic acid, capric acid, undecanoic acid, undecenoic acid, lauric acid, lauroleic acid, tridecanoic acid, myristic acid, myristoleic acid, pentadecanoic acid, palmitic acid, stearic acid, petroselic acid, petroselaidic acid, oleic acid, linoleic acid, linolaidic acid, linolenic acid, elaeostearic acid, arachic acid, gadoleic acid, arachidonic acid, behenic acid, erucic acid, brassidic acid, clupanodonic acid, lignoceric acid, cerotic acid, melissic acid, benzoic acid which may contain 1 to 5 substituents with a total of up to 25 carbon atoms, more particularly 1 to 12

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

carbon atoms, for example tert.butyl benzoic acid. The terminal groups may also be based on hydroxymonocarboxylic acids containing 5 to 22 carbon atoms which include, for example, hydroxyvaleric acid, hydroxycaproic acid, ricinoleic acid, the hydrogenation product thereof, hydroxystearic acid and o-, m- and p-hydroxybenzoic acid. The hydroxymonocarboxylic acids may in turn be attached to one another by their hydroxyl group and their carboxyl group and, accordingly, may occur repeatedly in one and the same terminal group. The number of hydroxymonocarboxylic acid units per terminal group, i.e. their degree of oligomerization, is preferably in the range from 1 to 50 and, more preferably, in the range from 1 to 10. A preferred embodiment of the invention is characterized by the use of polymers of ethylene terephthalate and polyethylene oxide terephthalate, in which the polyethylene glycol units have molecular weights of 750 to 5,000 and the molar ratio of ethylene terephthalate to polyethylene oxide terephthalate is 50:50 to 90:10, in combination with polyvinyl alcohol. In another preferred embodiment of the invention, graft copolymers of polyalkylene oxides based on ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide and optionally partly saponified vinyl acetate, in which the ratio by weight of polyalkylene oxides to vinyl acetate is 1:0.2 to 1:10, are used in combination with polyvinyl alcohol. If other soil release polymers are present, ratios by weight of polyvinyl alcohol to other soil release polymer of 10:1 to 1:10 and more particularly in the range from 5:1 to 1:5 are preferred.

The use according to the invention in the context of a washing process may be carried out by separately adding the polyvinyl alcohol to a detergent-containing liquor or by introducing the polyvinyl alcohol into the liquor as part of the detergent. Accordingly, the present invention also relates to a detergent containing polyvinyl alcohol and 5% by weight to 30% by weight and, more particularly, 10% by weight to 25% by weight of surfactant, the polyvinyl alcohol content preferably being 0.1% by weight to

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

10% by weight and more preferably 1% by weight to 4% by weight. In another preferred embodiment of detergents according to the invention and of the use according to the invention, the ratio by weight of surfactant to polyvinyl alcohol may be in the range from 20:1 to 5:1 and, more particularly, in the range from 15:1 to 7:1. The polyvinyl alcohol may be used in the form of an intimate mixture with the other detergent ingredients. One preferred embodiment of the invention is characterized by the use of a detergent product which contains at least part of the polyvinyl alcohol in the form of a bag of polyvinyl alcohol or polyvinyl alcohol-containing material which holds the rest of the detergent ingredients and optionally the rest of the polyvinyl alcohol. Films or capsules of polyvinyl alcohol for packaging detergent doses, more particularly detergent doses pre-portioned for one wash cycle, are known, for example, from International patent applications **WO 98/30670**, **WO 97/35955**, **WO 95/18215** and **WO 91/7202** and from German patent applications **DE 195 21 140** and **DE 44 16 481**. By introducing detergent doses thus packaged into water, in which both the polyvinyl alcohol present in the packaging material and the remaining detergent dissolve or disperse, it is possible particularly easily to make use of the use of the polyvinyl alcohol according to the invention.

20 Solid detergents according to the invention or solid detergents packed in polyvinyl alcohol-containing material can be conventionally produced by spray drying of an aqueous slurry of these constituents or may be obtained by agglomeration granulation of the more or less solid constituents. A particularly preferred production process is granulation under pressure, preferably in extruders to form endless strands which are then cut by blades to the required particle size. One such process is described in detail in European patent **EP 0 486 592**. One example of the production of granular detergents in high-speed mixers can be found in International patent application **WO 93/23523**. The detergent preferably has a bulk density of more than 500 g/l, a practical upper limit being about

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



1400 g/l although this may even be exceeded in individual cases. The bulk density of the detergent is preferably in the range from 600 g/l to 1200 g/l and more preferably in the range from 700 g/l to 1000 g/l. The mean particle size of the detergent is preferably in the range from 0.8 mm to 6 mm, more preferably in the range from 1 mm to 3 mm and most preferably in the range from 1.2 mm to 2 mm.

Detergents containing a polyvinyl alcohol to be used in accordance with the invention may contain any other typical detergent ingredients which do not interact undesirably with the soil release polymer. For the purposes of the use according to the invention, polyvinyl alcohol is incorporated in detergents in quantities of preferably 0.1% by weight to 5% by weight and more preferably 0.5% by weight to 2.5% by weight and develops a pronounced soil release effect in the practical application of such detergents. Since this soil release effect is less pronounced where relatively large quantities of nonionic surfactants are present, detergents according to the invention or detergents intended to be used together with the polyvinyl alcohol used in accordance with the invention preferably contain no more than 60% by weight of nonionic surfactant, the nonionic surfactant being selected in particular from fatty alkyl polyglycosides, fatty alkyl polyalkoxylates, more particularly ethoxylates and/or propoxylates, fatty acid polyhydroxyamides and/or ethoxylation and/or propoxylation products of fatty alkyl amines, vicinal diols, fatty acid alkyl esters and/or fatty acid amides and mixtures thereof.

Nonionic surfactants suitable for use in detergents according to the invention or in detergents in whose presence polyvinyl alcohol is used in accordance with the invention include the alkoxylates, more particularly the ethoxylates and/or propoxylates, of saturated or mono- to polyunsaturated linear or branched alcohols containing 10 to 22 carbon atoms and preferably 12 to 18 carbon atoms. The degree of alkoxylation of the alcohols is generally between 1 and 20 and preferably between 3 and 10.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

They may be produced in known manner by reaction of the corresponding alcohols with the corresponding alkylene oxides. Fatty alcohol derivatives are particularly suitable, although branched-chain isomers thereof, more particularly so-called oxoalcohols, may also be used for the production of useful alkoxylates. Accordingly, the alkoxylates and, in particular, the ethoxylates of primary alcohols with linear radicals, more particularly dodecyl, tetradecyl, hexadecyl or octadecyl radicals, and mixtures thereof are suitable. Corresponding alkoxylation products of alkylamines, vicinal diols and carboxylic acid amides, which correspond to the alcohols mentioned in regard to the alkyl moiety, may also be used. Also suitable are the ethylene oxide and/or propylene oxide insertion products of fatty acid alkyl esters, which may be produced by the process described in International patent application **WO 90/13533**, and the fatty acid polyhydroxyamides obtainable by the processes according to US patents **US 1,985,424**, **US 2,016,962** and **US 2,703,798** and to International patent application **WO 92/06984**. Alkyl polyglycosides suitable for incorporation in the detergents according to the invention are compounds corresponding to the general formula  $(G)_n-OR$ , where R is an alkyl or alkenyl group containing 8 to 22 carbon atoms, G is a glucose unit and n is a number of 1 to 10. Compounds such as these and their production are described, for example, in European patent applications **EP 0 092 355**, **EP 0 301 298**, **EP 0 357 969** and **EP 0 362 671** and in US patent **US 3,547,828**. The glycoside component  $(G)_n$  is an oligomer or polymer of naturally occurring aldose or ketose monomers, including in particular glucose, mannose, fructose, galactose, talose, gulose, altrose, allose, idose, ribose, arabinose, xylose and lyxose. The oligomers consisting of these glycosidically linked monomers are characterized not only by the type of sugars present in them, but also by the number of sugars present, the so-called degree of oligomerization. As an analytically determined quantity, the degree of oligomerization n is generally a broken number with a value of 1 to 10 and,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

in the case of the glycosides preferably used, below 1.5 and, more particularly, between 1.2 and 1.4. By virtue of its ready availability, glucose is the preferred monomer unit. The alkyl or alkenyl moiety R of the glycosides also preferably emanates from readily available derivatives of renewable raw materials, more particularly from fatty alcohols, although branched-chain isomers thereof, particularly so-called oxoalcohols, may also be used for the production of useful glycosides. Accordingly, primary alcohols containing linear octyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl or octadecyl radicals and mixtures thereof are particularly suitable. Particularly preferred alkyl glycosides contain a cocofatty alkyl group, i.e. mixtures with - essentially - R=dodecyl and R=tetradecyl.

Instead of or in addition to these surfactants, such detergents may contain other surfactants, preferably synthetic anionic surfactants of the sulfate or sulfonate type, in quantities of preferably not more than 20% by weight and, more particularly, in quantities of 0.1% by weight to 18% by weight, based on the detergent as a whole. Synthetic anionic surfactants particularly suitable for use in such detergents are C<sub>8-22</sub> alkyl and/or alkenyl sulfates containing an alkali metal, ammonium or alkyl- or hydroxyalkyl-substituted ammonium ion as counter-cation. Derivatives of fatty alcohols containing in particular 12 to 18 carbon atoms and branched-chain analogs thereof, so-called oxoalcohols, are preferred. The alkyl and alkenyl sulfates may be produced in known manner by reaction of the corresponding alcohol component with a typical sulfating agent, more particularly sulfur trioxide or chlorosulfonic acid, and subsequent neutralization with alkali metal, ammonium or alkyl- or hydroxyalkyl-substituted ammonium bases. The alkyl and/or alkenyl sulfates are present in the detergents according to the invention or in the detergents used in combination with the polyvinyl alcohol used in accordance with the invention in quantities of preferably 0.1% by weight to 20% by weight and, more preferably, 0.5% by weight to 18% by weight.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Suitable surfactants of the sulfate type also include sulfated alkoxylation products of the alcohols mentioned, so-called ether sulfates. Ether sulfates preferably contain 2 to 30 and, more particularly, 4 to 10 ethylene glycol groups per molecule. Suitable anionic surfactants of the sulfonate type include the  $\alpha$ -sulfoesters obtainable by reaction of fatty acid esters with sulfur trioxide and subsequent neutralization, more particularly the sulfonation products derived from fatty acids containing 8 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms and linear alcohols containing 1 to 6 and preferably 1 to 4 carbon atoms, and the sulfofatty acids obtainable therefrom by formal saponification.

Other optional surface-active ingredients are soaps, saturated fatty acid soaps, such as the salts of lauric acid, myristic acid, palmitic acid or stearic acid, and soaps derived from natural fatty acid mixtures, for example cocofatty acid, palm kernel oil fatty acid or tallow fatty acid. Soap mixtures of which 50% by weight to 100% by weight consist of saturated  $C_{12-18}$  fatty acid soaps and up to 50% by weight of oleic acid soap are particularly preferred. Soap is preferably present in quantities of 0.1% by weight to 5% by weight. However, larger quantities of soap of generally up to 20% by weight may also be present, particularly in liquid detergents containing a polymer used in accordance with the invention.

In another embodiment, a detergent containing a polymer to be used in accordance with the invention contains water-soluble and/or water-insoluble builders, more particularly selected from alkali metal aluminosilicate, crystalline alkali metal silicate with a modulus of  $> 1$ , monomeric polycarboxylate, polymeric polycarboxylate and mixtures thereof, more particularly in quantities of 2.5% by weight to 60% by weight.

A detergent containing polyvinyl alcohol to be used in accordance with the invention preferably contains 20% by weight to 55% by weight of water-soluble and/or water-insoluble, organic and/or inorganic builders. Water-soluble organic builders include in particular those from the class of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



polycarboxylic acids, more particularly citric acid and sugar acids, and polymeric (poly)carboxylic acids, more particularly the polycarboxylates obtainable by oxidation of polysaccharides according to International patent application **WO 93/16110**, polymeric acrylic acids, methacrylic acids, 5 maleic acids and copolymers thereof, which may also contain small amounts of polymerizable substances with no carboxylic acid functionality in copolymerized form. The relative molecular weight of the homopolymers of unsaturated carboxylic acids is generally between 5,000 and 200,000 while the relative molecular weight of the copolymers is between 2,000 and 10 200,000 and preferably between 50,000 and 120,000, based on free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic acid copolymer has a relative molecular weight of 50,000 to 100,000. Suitable but less preferred compounds of this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ethers, vinyl esters, ethylene, 15 propylene and styrene, in which the percentage content of the acid is at least 50% by weight. Other suitable water-soluble organic builders are terpolymers which contain two carboxylic acids and/or salts thereof as monomers and vinyl alcohol and/or a vinyl alcohol derivative or a carbohydrate as the third monomer. The first acidic monomer or its salt is 20 derived from a monoethylenically unsaturated C<sub>3-8</sub> carboxylic acid and preferably from a C<sub>3-4</sub> monocarboxylic acid, more particularly (meth)acrylic acid. The second monomer or its salt may be a derivative of a C<sub>4-8</sub> dicarboxylic acid, preferably a C<sub>4-8</sub> dicarboxylic acid, maleic acid being particularly preferred. In this case, the third monomeric unit is formed by 25 vinyl alcohol and/or preferably by an esterified vinyl alcohol. Vinyl alcohol derivatives containing an ester of short-chain carboxylic acids, for example C<sub>1-4</sub> carboxylic acids, with vinyl alcohol are particularly preferred. Preferred terpolymers contain 60% by weight to 95% by weight and more particularly 70% by weight to 90% by weight of (meth)acrylic acid or (meth)acrylate, 30 preferably acrylic acid or acrylate, and maleic acid or maleate and 5% by

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

weight to 40% by weight and preferably 10% by weight to 30% by weight of vinyl alcohol and/or vinyl acetate. Terpolymers in which the ratio by weight of (meth)acrylic acid or (meth)acrylate to maleic acid or maleate is between 1:1 and 4:1, preferably between 2:1 and 3:1 and more preferably between 2:1 and 2.5:1 are most particularly preferred (both the quantities and the ratios by weight are based on the acids). The second acidic monomer or its salt may also be a derivative of an allyl sulfonic acid which is substituted in the 2-position by an alkyl group, preferably by a C<sub>1-4</sub> alkyl group, or by an aromatic group preferably derived from benzene or benzene derivatives.

Preferred terpolymers contain 40% by weight to 60% by weight and, more particularly, 45 to 55% by weight of (meth)acrylic acid or (meth)acrylate, preferably acrylic acid or acrylate, 10% by weight to 30% by weight and preferably 15% by weight to 25% by weight of methallyl sulfonic acid or methallyl sulfonate and, as the third monomer, 15% by weight to 40% by weight and preferably 20% by weight to 40% by weight of a carbohydrate. This carbohydrate may be, for example, a mono-, di-, oligo- or polysaccharide, mono-, di- or oligosaccharides being preferred and sucrose being particularly preferred. Weakened points responsible for the ready biodegradability of the polymer are presumably incorporated therein through the use of the third monomer. These terpolymers may be produced in particular by the processes described in German patent **DE 42 21 381** and in German patent application **DE 43 00 772** and have a relative molecular weight of generally from 1,000 to 200,000, preferably from 200 to 50,000 and more preferably from 3,000 to 10,000. They may be used in the form of aqueous solutions, preferably in the form of 30 to 50% by weight aqueous solutions, particularly for the production of liquid detergents. All the polycarboxylic acids mentioned are generally used in the form of their water-soluble salts, particularly their alkali metal salts.

Organic builders of the type in question are preferably present in quantities of up to 40% by weight, more preferably in quantities of up to

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

25% by weight and most preferably in quantities of 1% by weight to 5% by weight. Quantities near the upper limit mentioned are preferably used in paste-form or liquid, more particularly water-containing, detergents in which the cellulase mixture is present.

- 5            Suitable water-insoluble, water-dispersible inorganic builders are, in particular, crystalline or amorphous alkali metal aluminosilicates used in quantities of up to 50% by weight, preferably in quantities of not more than 40% by weight and - in liquid detergents in particular - in quantities of 1% by weight to 5% by weight. Of these builders, detergent-quality crystalline
- 10 aluminosilicates, particularly zeolite NaA and optionally NaX, are preferred. Quantities near the upper limit mentioned are preferably used in solid particulate detergents. Suitable aluminosilicates contain no particles larger than 30  $\mu\text{m}$  in size; at least 80% by weight preferably consisting of particles below 10  $\mu\text{m}$  in size. Their calcium binding capacity which may be deter-
- 15 mined in accordance with German patent **DE 24 12 387** is in the range from 100 to 200 mg CaO per gram. Suitable substitutes or partial substitutes for the aluminosilicate mentioned are crystalline alkali metal silicates which may be present either individually or in the form of a mixture with amorphous silicates. The alkali metal silicates suitable as builders in
- 20 the detergents preferably have a molar ratio of alkali metal oxide to  $\text{SiO}_2$  of less than 0.95:1 and, more particularly, from 1:1.1 to 1:12 and may be present in amorphous or crystalline form. Preferred alkali metal silicates are sodium silicates, more particularly amorphous sodium silicates, with a molar  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  ratio of 1:1 to 1:2.8. Amorphous alkali metal silicates
- 25 such as these are commercially available, for example under the name of Portil®. Those with a molar  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  ratio of 1:1.9 to 1:2.8 may be produced by the process according to European patent application **EP 0 425 427**. They are preferably added in solid form rather than in the form of a solution in the production process. Preferred crystalline silicates, which
- 30 may be present either individually or in the form of a mixture with

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

amorphous silicates, are crystalline layer silicates with the general formula  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\text{AyH}_2\text{O}$ , in which x, the so-called modulus, is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, preferred values for x being 2, 3 or 4. Crystalline layer silicates which correspond to this general formula are

5 described, for example, in European patent application **EP 0 164 514**. Preferred crystalline layer silicates are those in which x in the general formula shown above assumes a value of 2 or 3. Both  $\beta$ - and  $\delta$ -sodium disilicates ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{AyH}_2\text{O}$ ) are particularly preferred,  $\beta$ -sodium disilicate being obtainable for example by the process described in International

10 patent application **WO 91/08171**.  $\delta$ -Sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.2 may be produced in accordance with Japanese patent applications **JP 04/238 809** or **JP 04/260 610**. Substantially water-free crystalline alkali metal silicates produced from amorphous alkali metal silicates and corresponding to the above general formula where x is a number of 1.9 to

15 2.1, obtainable as described in European patent applications **EP 0 548 599**, **EP 0 502 325** and **EP 0 452 428**, may also be used in detergents according to the invention. Another preferred embodiment of a detergent according to the invention is characterized by the use of a crystalline sodium layer silicate with a modulus of 2 to 3 which may be obtained from

20 sand and soda by the process according to European patent application **EP 0 436 835**. Crystalline sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.5, which may be obtained by the processes according to European patent **EP 0 164 552** and/or European patent application **EP 0 294 753**, are used in another preferred embodiment of detergents containing a polymer

25 according to the invention. Their alkali metal silicate content is preferably from 1% by weight to 50% by weight and more preferably from 5% by weight to 35% by weight, based on water-free active substance. If alkali metal aluminosilicate, more particularly zeolite, is also present as an additional builder, the alkali metal silicate content is preferably from 1% by

30 weight to 15% by weight and more preferably from 2% by weight to 8% by

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



weight, based on water-free active substance. In that case, the ratio by weight of aluminosilicate to silicate, based on water-free active substances, is preferably from 4:1 to 10:1. In detergents containing both amorphous and crystalline alkali metal silicates, the ratio by weight of amorphous alkali metal silicate to crystalline alkali metal silicate is preferably 1:2 to 2:1 and more preferably 1:1 to 2:1.

In addition to the inorganic builder mentioned, other water-soluble or water-insoluble inorganic substances may be used in detergents containing a polyvinyl alcohol used as soil release polymer in accordance with the invention. Alkali metal carbonates, alkali metal hydrogen carbonates and alkali metal sulfates and mixtures thereof are suitable in this regard. This additional inorganic material may be present in quantities of up to 70% by weight, but is preferably absent altogether.

The detergents may additionally contain other constituents typically encountered in detergents and cleaners. These optional constituents include, in particular, other enzymes, enzyme stabilizers, bleaching agents, bleach activators, heavy metal complexing agents, for example aminopolycarboxylic acids, aminohydroxypolycarboxylic acids, polyphosphonic acids and/or aminopolyphosphonic acids, redeposition inhibitors, for example cellulose ethers, dye transfer inhibitors, for example polyvinyl pyrrolidone or polyvinyl pyridine-N-oxide, foam inhibitors, for example organopolysiloxanes or paraffins, solvents and optical brighteners, for example stilbene disulfonic acid derivatives. Detergents containing a polymer according to the invention preferably contain up to 1% by weight and, more particularly, 0.01% by weight to 0.5% by weight of optical brighteners, more particularly compounds from the class of substituted 4,4'-bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilbene-2,2'-disulfonic acids, up to 5% by weight and, more particularly 0.1% by weight to 2% by weight of heavy metal complexing agents, more particularly aminoalkylene phosphonic acids and salts thereof, up to 3% by weight and, more particularly, 0.5% by

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

weight to 2% by weight of redeposition inhibitors and up to 2% by weight and, more particularly, 0.1% by weight to 1% by weight of foam inhibitors, the percentages by weight mentioned all being based on the detergent as a whole.

5            Besides water, preferred solvents, which may be used in particular in liquid detergents containing a polymer used in accordance with the invention, are water-miscible solvents. These include lower alcohols, for example ethanol, propanol, isopropanol and the isomeric butanols, glycerol, lower glycols, for example ethylene and propylene glycol, and the  
10           ethers derived from compounds belonging to the classes mentioned. The polymers used in accordance with the invention are generally present in dissolved or suspended form in such liquid detergents

             Enzymes optionally present are preferably selected from the group consisting of protease, amylase, lipase, hemicellulase, oxidase, peroxidase  
15           or mixtures thereof. Protease obtained from microorganisms, such as bacteria or fungi, is particularly suitable. It may be obtained by known fermentation processes from suitable microorganisms which are described, for example, in **DE-OSS 19 40 488, 20 44 161, 22 01 803 and 21 21 397**, in **US-PSS 3,632,957 and 4,264,738**, in European patent application **EP**  
20           **006 638** and in International patent application **WO 91/02792**. Proteases are commercially available, for example, under the names of **BLAP®**, **Savinase®**, **Esperase®**, **Maxatase®**, **Optimase®**, **Alcalase®**, **Durazym®** or **Maxapem®**. The lipase suitable for use in accordance with the invention may be obtained from *Humicola lanuginosa*, as described for example in  
25           European patent applications **EP 0 258 068, EP 0 305 216 and EP 0 341 947**, from bacillus species, as described for example in International patent application **WO 91/16422** or European patent application **EP 0 384 717**, from pseudomonas species, as described for example in European patent applications **EP 0 468 102, EP 0 385 401, EP 0 375 102, EP 0 334 462, EP**  
30           **0 331 376, EP 0 330 641, EP 0 214 761, EP 0 218 272 or EP 0 204 284** or

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

in International patent application **WO 90/10695**, from fusarium species, as described for example in European patent application **EP 0 130 064**, from rhizopus species, as described for example in European patent application **EP 0 117 553**, or from aspergillus species, as described for example in

5 European patent application **EP 0 167 309**. Suitable lipases are commercially available, for example, under the names of Lipolase®, Lipozym®, Lipomax, Amano® Lipase, Toyo Jozo® Lipase, Meito® Lipase and Diosynth® Lipase. Suitable amylases are commercially obtainable, for example, under the names of Maxamyl®, Termamyl® and Purafect®

10 OxAm. The cellulase used may be an enzyme obtainable from bacteria or fungi which has an optimum pH preferably in the mildly acidic to mildly alkaline range of 6 to 9.5. Such cellulases are known, for example, from **DE-OSS 31 17 250**, **DE 32 07 825**, **DE 32 07 847**, **DE 33 22 950** and from European patent applications **EP 0 265 832**, **EP 0 269 977**, **EP 0 270 974**,

15 **EP 0 273 125** and **EP 0 339 550**.

Typical enzyme stabilizers which may optionally be present, particularly in liquid detergents, include aminoalcohols, for example mono-, di-, tri-ethanolamine and -propanolamine and mixtures thereof, lower carboxylic acids as known, for example, from European patent applications **EP 0 376**

20 **705** and **EP 0 378 261**, boric acid and alkali metal borates, boric acid/carboxylic acid combinations as known, for example, from European patent application **EP 0 451 921**, boric acid esters as known, for example, from International patent application **WO 93/11215** or European patent application **EP 0 511 456**, boric acid derivatives as known, for example,

25 from European patent application **EP 0 583 536**, calcium salts, for example the calcium/formic acid combination known from European patent **EP 0 028 865**, magnesium salts as known, for example, from European patent application **EP 0 378 262** and/or sulfur-containing reducing agents as known, for example, from European patent applications **EP 0 080 748** or

30 **EP 0 080 223**.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Suitable foam inhibitors include long-chain soaps, more particularly behenic soap, fatty acid amides, paraffins, waxes, microcrystalline waxes, organopolysiloxanes and mixtures thereof which may additionally contain microfine, optionally silanized or otherwise hydrophobicized silica. For use  
5 in particulate detergents, these foam inhibitors are preferably fixed to granular water-soluble supports, as described for example in **DE-OS 34 36 194**, in European patent applications **EP 0 262 588**, **EP 0 301 414** or **EP 0 309 931** or in European patent **EP 0 150 386**.

A detergent containing a polymer used in accordance with the  
10 invention may also contain redeposition inhibitors. The function of redeposition inhibitors is to keep the soil detached from the fibers suspended in the wash liquor. Water-soluble, generally organic colloids are suitable for this purpose, including for example the water-soluble salts of polymeric carboxylic acids, glue, gelatine, salts of ether carboxylic acids  
15 or ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acidic groups are also suitable for this purpose. Soluble starch preparations and other starch products than those mentioned above, for example partly hydrolyzed starch, may also be used. Sodium carboxymethyl cellulose,  
20 methyl cellulose, methyl hydroxyethyl cellulose and mixtures thereof are preferably used.

Another embodiment of a detergent containing a soil release polymer to be used in accordance with the invention contains peroxygen-based bleaching agents, more particularly in quantities of 5% by weight to  
25 70% by weight, and optionally bleach activator, more particularly in quantities of 2% by weight to 10% by weight. Suitable bleaching agents are the per compounds generally used in detergents, such as hydrogen peroxide, perborate (which may be present as tetra- or monohydrate), percarbonate, perpyrophosphate and persilicate which are generally  
30 present as alkali metal salts, more particularly as sodium salts. Such

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



bleaching agents are present in detergents according to the invention in quantities of preferably up to 25% by weight, more preferably in quantities of up to 15% by weight and most preferably in quantities of 5% by weight to 15% by weight, based on the detergent as a whole. The optional bleach

5 activator component may be selected from the N- or O-acyl compounds normally used, for example polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine, acylated glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril, N-acylated hydantoins, hydrazides, triazoles, urazoles, diketopiperazines, sulfonyl amides and cyanurates, and

10 from carboxylic anhydrides, more particularly phthalic anhydride, carboxylic acid esters, more particularly sodium nonanoyl or isononanoyloxybenzene sulfonate, and acylated sugar derivatives, more particularly pentaacetyl glucose. To avoid interaction with the per compounds in storage, the bleach activators may be coated or granulated in known manner with

15 membrane materials, tetraacetyl ethylenediamine granulated with carboxymethyl cellulose and having average particle sizes of 0.01 mm to 0.8 mm, which may be produced for example by the process described in European patent **EP 0 037 026**, and/or granulated 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, which can be produced by the process

20 described in East German patent **DD 255 884**, being particularly preferred. The bleach activators in question are present in detergents in quantities of preferably up to 8% by weight and more preferably in quantities of 2% by weight to 6% by weight, based on the detergent as a whole.

In one preferred embodiment, a detergent in which soil release

25 polymer to be used in accordance with the invention is incorporated is particulate and contains 20% by weight to 55% by weight of inorganic builder, up to 15% by weight and more particularly from 2% by weight to 12% by weight of water-soluble organic builder, 2.5% by weight to 20% by weight of synthetic anionic surfactant, 1% by weight to 20% by weight of

30 nonionic surfactant, up to 25% by weight and more particularly from 1% by

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

weight to 15% by weight of bleaching agent, up to 8% by weight and more particularly from 0.5% by weight to 6% by weight of bleach activator and up to 20% by weight and more particularly from 0.1% by weight to 15% by weight of inorganic salts, more particularly alkali metal carbonate and/or sulfate.

Another preferred embodiment is a liquid detergent containing from 5% by weight to 35% by weight of water-soluble organic builder, up to 15% by weight and more particularly from 0.1 to 5% by weight of water-insoluble inorganic builder, up to 25% by weight and more particularly from 0.5% by weight to 15% by weight of synthetic anionic surfactant, from 1% by weight to 45% by weight and more particularly from 15% by weight to 25% by weight of nonionic surfactant, up to 25% by weight and more particularly from 4% by weight to 15% by weight of soap and up to 30% by weight and more particularly from 1% by weight to 25% by weight of water and/or water-miscible solvent.

### Examples

#### **Example 1**

Particulate detergents (E1 to E6) were produced from the polyvinyl alcohols listed in Table 1 by incorporation of the other ingredients. The detergents, which contained 2% by weight of the particular polyvinyl alcohol (P1 to P6) and 7% by weight of ethoxylated fatty alcohol, 1% by weight of soap, 20% by weight of alkyl benzenesulfonate, 35% by weight of zeolite NaA, 7% by weight of sodium citrate, 7% by weight of polymeric polycarboxylate, 5% by weight of sodium carbonate, 2% by weight of enzyme granules (protease, lipase, cellulase, amylase), balance to 100% water and neutral salts, were tested for their performance against greasy soils. In addition, a detergent (V1) with the same composition as above, except that the polyvinyl alcohol was missing, and a detergent V1 (E7) packed in a film bag of polyvinyl alcohol (the polyvinyl alcohol film making up 2% by weight

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

of the product as a whole) were tested for comparison. To this end, the standardized test soils **A** (lipstick) and **B** (creme rouge) shown in the following Table on swatches of cotton, polyester and polyester/cotton blend were washed together with 3.5 kg of clean ballast washing at 40°C in a Miele Novotronic® W918 washing machine (one-wash program, water hardness 16°dH, detergent dose 80 g). The test swatches were then dried and their degree of cleanness was determined by reflectance measurement (at 460 nm). The increases in reflectance (ddE) are shown in Tables 2, 3 and 4 below.

Table 1:

Polyvinyl alcohols

|    | Molecular weight | Degree of hydrolysis<br>[% by weight] |
|----|------------------|---------------------------------------|
| P1 | 14,000           | 83                                    |
| P2 | 67,000           | 88                                    |
| P3 | 61,000           | 98                                    |
| P4 | 160,000          | 88                                    |
| P5 | 28,000           | 71                                    |
| P6 | 195,000          | 90                                    |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Table 2

Increase in reflectance (ddE) for soils on cotton

|           | Soil |      |
|-----------|------|------|
| Detergent | A    | B    |
| E1        | 54.8 | n.d. |
| E2        | 52.0 | n.d. |
| E3        | 54.1 | n.d. |
| E4        | 50.5 | 33.0 |
| E5        | 49.5 | 32.6 |
| E6        | 48.6 | n.d. |
| E7        | 48.9 | 33.0 |
| V1        | 48.2 | 31.9 |

Table 3:

Increase in reflectance (ddE) for soils on cotton/polyester

|           | Soil |      |
|-----------|------|------|
| Detergent | A    | B    |
| E1        | 50.5 | 31.1 |
| E2        | 45.3 | 31.2 |
| E3        | 42.1 | 26.9 |
| E4        | 53.0 | 32.6 |
| E5        | 52.2 | 31.6 |
| E6        | n.d. | 29.8 |
| E7        | 48.3 | 32.6 |
| V1        | 41.0 | 24.8 |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**Table 4:**

Increase in reflectance (ddE) for soils on polyester

|           | Soil |      |
|-----------|------|------|
| Detergent | A    | B    |
| E1        | 18.4 | 26.1 |
| E2        | n.d. | n.d. |
| E3        | 16.8 | 24.3 |
| E4        | 31.7 | 39.4 |
| E5        | 32.0 | 38.8 |
| E6        | 25.8 | 29.0 |
| E7        | 30.6 | 35.0 |
| V1        | 16.1 | 22.3 |

n.d.: not determined

**Example 2**

As Example 1, except that polyvinyl alcohols (P9, P10) obtained by partial acetylation of the polyvinyl alcohol Polyviol 05/290 (P8) (a Wacker product) were used. The partly acetylated polyvinyl alcohols P11 and P12 are blown films with the following composition: P11: 83.0% Polyviol 05/290, 11.3% glycerol, 5.1% sorbitol, 0.5% Aerosil, 0.1% stearic acid; P12: 37.6% Polyviol 05/290, 37.6% Mowilith 8/88 (polyvinyl alcohol, a Clariant product), 16.7% glycerol, 4.6% sorbitol, 2.8% distilled water, 0.5% Aerosil, 0.2% stearin. The mixtures were processed and granulated at 50 r.p.m. The granules obtained were processed in a film blowing machine (Brabender single-screw kneader). The temperature profile from the feed zone to the die was adjusted as follows: heating zones 1 to 6, 180, 175, 160, 150, 120, 120°C. The screw was driven at 50 r.p.m. which produced a torque of 80 Nm. A film take-of rate of 1.3 was adjusted. E8 to E12 are the particulate detergents containing the particular polyvinyl alcohol (P8 to P12) obtained

THIS PAGE BLANK (USPTO)

as in Example 1 by incorporation of the other ingredients. In addition, a detergent (V2) with the composition described in Example 1, but without the polyvinyl alcohol addition, was tested for comparison.

Table 5:

Partly acetylated polyvinyl alcohols

|     | Molecular weight | Degree of hydrolysis<br>[% by weight] |
|-----|------------------|---------------------------------------|
| P8  | 28,000           | 73                                    |
| P9  | n.d.             | 69                                    |
| P10 | n.d.             | 63                                    |
| P11 | 14,000           | 69                                    |
| P12 | 67,000           | 63                                    |

Table 6

Increase in reflectance (ddE) for soils on cotton

|           | Soil |      |
|-----------|------|------|
| Detergent | A    | B    |
| E8        | 65.1 | 39.7 |
| E9        | 68.3 | 41.4 |
| E10       | 63.8 | 38.5 |
| E11       | 64.1 | 39.4 |
| E12       | 63.5 | 42.2 |
| V2        | 52.4 | 36.3 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 7:

Increase in reflectance (ddE) for soils on cotton/polyester

|           | Soil |      |
|-----------|------|------|
| Detergent | A    | B    |
| E8        | 68.8 | 41.8 |
| E9        | 72.4 | 40.3 |
| E10       | 71.2 | 41.9 |
| E11       | 72.2 | 39.3 |
| E12       | 74.4 | 42.3 |
| V2        | 64.2 | 37.2 |

Table 8:

Increase in reflectance (ddE) for soils on polyester

|           | Soil |      |
|-----------|------|------|
| Detergent | A    | B    |
| E8        | 50.0 | 36.0 |
| E9        | 49.6 | 36.2 |
| E10       | 52.0 | 40.3 |
| E11       | 51.4 | 37.2 |
| E12       | 51.3 | 41.9 |
| V2        | 36.1 | 25.6 |

n.d.: not determined

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**CLAIMS**

1. The use of polyvinyl alcohol for boosting the cleaning performance of detergents in the washing of textiles.
2. The use of polyvinyl alcohol for boosting the cleaning performance  
5 of detergents in the washing of textiles consisting of or containing cotton.
3. The use claimed in claim 1 or 2, characterized in that the polyvinyl alcohol has a molecular weight of 3000 g/mole to 320,000 g/mole and, more particularly, in the range from 8000 g/mole to 200,000 g/mole.
4. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the  
10 polyvinyl alcohol is a partly saponified polyvinyl alcohol ester, more particularly a polyvinyl acetate, with a residual content of acyl groups, more particularly acetyl groups, of up to about 80% by weight and, more particularly, from 10% by weight to 70% by weight.
5. The use claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the  
15 polyvinyl alcohol is used together with surfactant, the ratio by weight of surfactant to polyvinyl alcohol being in the range from 20:1 to 5:1 and more particularly in the range from 15:1 to 7:1.
6. A laundry detergent containing polyvinyl alcohol and 5% by weight to 30% by weight and more particularly 10% by weight to 25% by weight of  
20 surfactant.
7. A laundry detergent as claimed in claim 6, characterized in that it contains 0.1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 1% by weight to 4% by weight of polyvinyl alcohol.
8. A laundry detergent as claimed in claim 6 or 7, characterized in that  
25 the ratio by weight of surfactant to polyvinyl alcohol is from 20:1 to 5:1 and more particularly from 15:1 to 7:1.
9. A laundry detergent as claimed in any of claims 6 to 8, characterized in that it contains at least part of the polyvinyl alcohol in the form of a bag of polyvinyl alcohol or polyvinyl alcohol-containing material which holds the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



rest of the detergent ingredients and optionally the rest of the polyvinyl alcohol.

10. A laundry detergent as claimed in any of claims 6 to 9, characterized in that it has bulk density of 600 g/l to 1200 g/l and, more particularly, in the
- 5 range from 700 g/l to 1000 g/l.
11. A laundry detergent as claimed in any of claims 7 to 11, characterized in that it has a mean particle size of 0.8 mm to 6 mm and, more particularly, in the range from 1 mm to 3 mm.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Abstract**

**Use of Polyvinyl Alcohols as Soil Release Detergent Additives**

The cleaning performance of laundry detergents was to be improved. This was essentially achieved by using polyvinyl alcohol.

7

THIS PAGE BLANK (USPTO)